

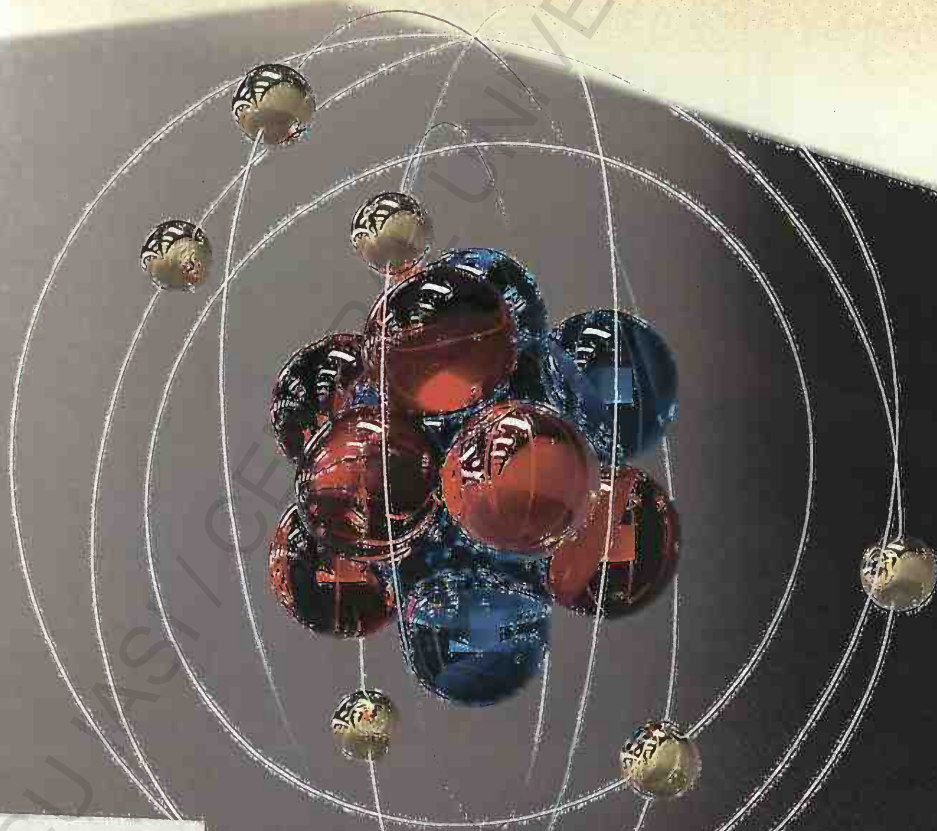
Gabriela Borcia

coordonator

Alina Chiper • Cătălin Borcia • Ionuț Topală • Gabriela Borcia

Fizica atomului și moleculei

Lucrări de laborator



411-13.553

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI

Gabriela BORCIA (coordonator)

LUCRĂRI DE LABORATOR

FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Referenți științifici:

Prof. dr. Mihai Toma

Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Lect. dr. Vasile Bercu

Facultatea de Fizică, Universitatea din București

Redactor: Mariana Pricop

Copertă: Manuela Oboroceanu

ISBN: 978-606-714-090-3

© Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2014

700109 – Iași, str. Pinului, nr. 1A, tel. /fax: (0232) 314947

<http://www.editura.uaic.ro> e-mail: editura@uaic.ro

Gabriela Borgia
(coordonator)

Alina Chiper, Cătălin Borgia, Ionuț Topală, Gabriela Borgia

LUCRĂRI DE LABORATOR

FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI



666799
B.C.U. IASI



Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași
2014

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

**Lucrări de laborator – Fizica atomului și moleculei / Alina Chiper,
Cătălin Borcia, Ionuț Topală, Gabriela Borcia ; coord.: Gabriela Borcia. -
Iași: Editura Universității „Al. I. Cuza”, 2014**

Bibliogr.

ISBN 978-606-714-090-3

I. Chiper, Alina Silvia

II. Borcia, Cătălin

III. Topală, Ionuț

IV. Borcia, Gabriela

V. Borcia, Gabriela (coord.)

539.18(075.8)

539.19(075.8)

CUPRINS

Prefață

9

Lucrări de laborator

- I** Radiația termică - Studiul legilor radiației termice
de echilibru folosind un model al corpului negru 11
Alina Chiper
- II** Modele atomice - Modelul atomic al lui Rutherford.
Împrăștierea particulelor alfa pe nucleee 27
Cătălin Borcia
- III** Modele atomice - Modelul atomic Bohr. Determinarea
lungimilor de undă ale liniilor atomilor hidrogenoizi și
calcularea constantei Rydberg 47
Gabriela Borcia
- IV** Modele atomice - Modelarea pe calculator a densității de
probabilitate pentru orbitalii atomului de hidrogen 63
Gabriela Borcia
- V** Structura fină a nivelurilor energetice și a liniilor
spectrale - Studiul structurii fine a liniilor spectrale
emise de atomul de sodiu (Na) 79
Gabriela Borcia
- VI** Descărcarea luminescentă - Studiul fenomenelor de
excitare și ionizare într-un gaz rarefiat 91
Gabriela Borcia
- VII** Spectre de rezonanță magnetică - Obținerea spectrelor
de rezonanță electronică de spin (RES) și determinarea
factorului giromagnetic de spin 101
Ionuț Topală

VIII	Spectre de rezonanță magnetică - Determinarea unor elemente de structură ale moleculelor din analiza spectrelor RMN de înaltă rezoluție <i>Gabriela Borcia</i>	119
IX	Proprietăți magnetice ale moleculelor - Determinarea susceptibilității magnetice și a momentului magnetic propriu al moleculelor <i>Gabriela Borcia</i>	133
X	Spectrele moleculelor - Analiza spectrelor de rotație și oscilație-rotație ale moleculei de acid clorhidric (HCl) <i>Gabriela Borcia</i>	143
XI	Spectrele moleculelor - Spectre electronice de absorbție <i>Gabriela Borcia</i>	161
XII	Spectrele moleculelor - Spectrul electronic al moleculei biatomice <i>Cătălin Borcia</i>	173
XIII	Spectrele moleculelor - Interacțiuni intermoleculare evidențiate prin analiza spectrului electronic de absorbție <i>Gabriela Borcia</i>	183
XIV	Spectrele moleculelor - Analiza spectrelor în infraroșu (IR) ale moleculelor complexe <i>Gabriela Borcia</i>	195
XV	Simetria sistemelor atomice - Studiul elementelor de simetrie ale unor structuri moleculare <i>Gabriela Borcia</i>	209

Anexe

A1	Spectrul radiației electromagnetice și aplicații	225
A2	Constante fizice și factori de conversie uzuali în fizica atomului și moleculei	228
	Bibliografie selectivă	231

PREFATĂ

Lucrarea este gândită și realizată pentru a constitui un suport în desfășurarea activității de laborator la disciplina Fizica atomului și moleculei, pentru studenții ce parcurg această disciplină timp de unul sau două semestre.

Referatele sunt concepute în două părți, o parte teoretică, ce descrie noțiunile, fenomenele și relațiile care stau la baza subiectului abordat, și o parte de aplicație, ce cuprinde abordarea practică, referitoare la materialele de laborator utilizate, etapele de lucru, modul de obținere a informației calitative sau cantitative, precum și, aspect foarte important, sugestii privind discutarea rezultatelor lucrării, în relație cu elemente asociate respectivului subiect de fizică.

Lucrările sunt prezentate astfel încât să poată fi urmărite și realizate, din punct de vedere practic, în mod independent și cuprind, așadar, o tratare exhaustivă a subiectului abordat, atât în ce privește teoria, cât și aplicația, tratare care face trimiteri, uneori, și la alte lucrări din acest îndrumar. Se subliniază că metodele folosite pentru prelucrarea datelor sunt generale, nu numai pentru alte discipline ale fizicii, dar și pentru alte domenii ale științelor.

Intenția este de a demonstra corelația dintre rezultatele abordării teoretice, sensul lor fizic și aspectele și mărimile întâlnite în practică, obținute prin determinări experimentale sau modelare.

Materialul reprezintă o completare la îndrumare de laborator publicate în anii anteriori, care sunt citate aici. În acest context, noul îndrumar propune lucrări de laborator noi, dar reia și lucrări de laborator deja existente, aducând o contribuție originală semnificativă și elemente moderne față de variantele anterioare, în ceea ce privește noțiunile teoretice, materialele de lucru, planificarea experimentelor, prelucrarea datelor, precum și prezentarea grafică.

Autorii

RADIAȚIA TERMICĂ

STUDIUL LEGILOR RADIAȚIEI TERMICE DE ECHILIBRU FOLOSIND UN MODEL AL CORPULUI NEGRU

I.A Elemente de teorie

I.A.1 Radiația termică

Orice corp a cărui temperatură absolută este superioară lui 0 K emite radiație electromagnetică, numită *radiație termică*.

Energia radiației emise depinde de temperatura corpului și prezintă o *distribuție spectrală continuă*, care, pentru un corp aflat la o temperatură constantă, are profilul general ca în Figura I.1 (pe ordonată este reprezentată densitatea spectrală de energie radiantă, o mărimea proporțională cu energia radiației).

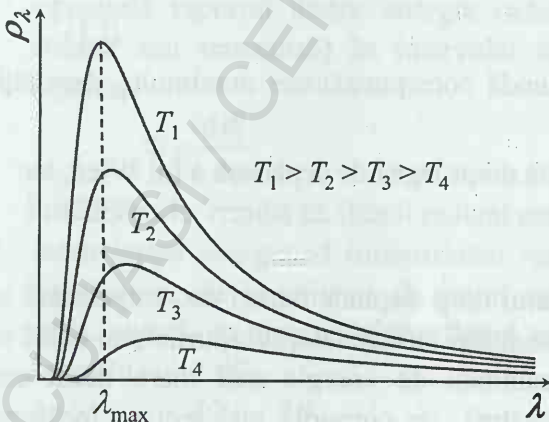


Figura I.1

Curbe de distribuție ale
densității spectrale de energie
radiantă $\rho_\lambda(\lambda)$ pentru
diferite temperaturi T

LUCRAREA I

Așadar, pe măsură ce temperatura corpului crește, el emite radiație cu energii din ce în ce mai mari (adică lungimi de undă mai mici). Acest aspect se poate observa și din Tabelul I.1, care prezintă modificarea domeniului spectral al radiației termice cu variația temperaturii (vezi și Tabelul din Anexa A1). Se constată că, la temperaturi joase, aproape toată energia este emisă prin unde infraroșii sau chiar microunde, iar, la temperaturi foarte mari, spectrul cuprinde radiație de lungimi de undă mici, din domeniul UV-VIS sau chiar al radiației X.

Tabel I.1 Domenii spectrale ale radiației termice în funcție de temperatură

Domeniul spectral	λ (m)	E (eV)	T (K)	Exemple
radio	$>10^{-1}$	$<10^{-5}$	$<0,03$	fondul cosmic
microunde	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-5} - 0,01$	$0,03 - 30$	de radiație
IR	$10^{-4} - 7 \times 10^{-7}$	$0,01 - 2$	$30 - 4100$	corpul uman
VIS	$7 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$	$2 - 3$	$4100 - 7300$	Soarele
UV	$4 \times 10^{-7} - 10^{-9}$	$3 - 10^3$	$7300 - 3 \times 10^6$	stelele
X	$10^{-9} - 10^{-11}$	$10^3 - 10^5$	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^8$	plasma fierbinte

Relația cantitativă, ce descrie deplasarea spectrului radiației termice, cu variația temperaturii, este

$$\lambda_{\max} \cdot T = b \quad (\text{I.1})$$

unde $\lambda_{\max}$ este lungimea de undă corespunzătoare maximului densității spectrale, iar T temperatura.

Relația (I.1) este cunoscută drept legea de deplasare a lui Wien, iar

$$b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (\text{I.2})$$

este constanta lui Wien.

Cu toate că radiația fiecărui corp depinde numai de temperatura sa proprie, nu și de temperatura mediului înconjurător, corpurile mai calde se răcesc (deoarece radiază o cantitate de energie mai mare decât cea absorbită de la mediul înconjurător), iar corpurile mai reci se încălzesc (deoarece primesc mai multă energie decât emit).

După un anumit interval de timp, în oricare din aceste situații, se ajunge la o stare staționară, în care toate corpurile au aceeași temperatură cu a mediului înconjurător, iar energia radiației emise este egală cu energia radiației absorbite. Radiația emisă și absorbită, în acest caz, se află în echilibru termodinamic cu mediul înconjurător, fiind numită *radiație termică de echilibru*.

I.A.2 Mărimi fizice caracteristice radiației termice

Radiația termică de echilibru este descrisă de legi, a căror formulare necesită definirea unor mărimi fizice specifice. Caracteristicile radiației termice sunt descrise prin două tipuri de mărimi:

- mărimi integrale - se referă la energia totală a radiației emise sau absorbite (de obicei, de către unitatea de suprafață a corpului),
- mărimi spectrale - se referă la energia radiației corespunzătoare unității de interval spectral (adică unei frecvențe sau lungimi de undă date); aceste mărimi se notează, de obicei, cu un indice ν (pentru unitatea de interval de frecvență) sau λ (pentru unitatea de interval de lungime de undă).

Sunt definite, în continuare, câteva mărimi de interes pentru descrierea radiației termice.

1. *Fluxul energetic (fluxul radiant sau fluxul de energie radiantă)* Φ reprezintă raportul dintre energia radiantă dW transportată (emisă, primită sau transmisă) în intervalul de timp dt , printr-o anumită suprafață

$$\Phi = \frac{dW}{dt} \quad (I.3)$$

Prin definiție, rezultă că fluxul radiant are semnificația unei *puteri*.

2. *Intensitatea energetică (intensitatea radiantă de izvor)* I reprezintă fluxul energetic în unitatea de unghi solid, după o direcție dată, fiind egală, atunci, cu raportul dintre fluxul energetic $d\Phi$ emis și elementul de unghi solid $d\Omega$

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{dW}{d\Omega dt} \quad (I.4)$$

3. Luminanța (strălucirea) energetică L este o mărime egală cu raportul dintre intensitatea energetică dI a suprafeței elementare dS a unei surse de lumină, într-o direcție oarecare, și suprafața aparentă dS_n pe direcția considerată. Dacă direcția considerată este normală la suprafața care emite radiație, atunci

$$L = \frac{dI}{dS} \quad (1.5)$$

Rezultă că energia radiantă incidentă pe elementul de suprafață dS , corespunzător unui element de unghi solid $d\Omega$, în intervalul dt , este

$$dW^{inc} = L dS d\Omega dt \quad (1.6)$$

4. Densitatea de energie radiantă ρ reprezintă cantitatea de energie radiantă din unitatea de volum a unui corp (sau a unui mediu), fiind, atunci, raportul dintre energia radiantă dW și elementul de volum dV

$$\rho = \frac{dW}{dV} \quad (1.7)$$

Se demonstrează că relația dintre ρ și L este

$$\rho = \frac{4\pi}{c} L \quad (1.8)$$

unde c este viteza luminii în vid.

5. Radianța (emitanța energetică) M reprezintă energia emisă în unitatea de timp de unitatea de suprafață, de o singură parte a corpului (adică sub un unghi solid egal cu π), fiind, atunci, raportul dintre fluxul radiant $d\Phi$ emis în toate direcțiile de o suprafață (adică sub un unghi solid egal cu π) și aria dS a acelei suprafețe

$$M = \frac{d\Phi}{dS} = \frac{dW}{dt dS} \quad (1.9)$$

Se demonstrează, ținând seama de relația (1.8), că relația dintre radianța M și densitatea de energie radiantă ρ este

$$M = \frac{c}{4} \rho = \pi \cdot L \quad (1.10)$$

6. Puterea de emisie E reprezintă energia radiantă emisă în unitatea de timp, într-un unghi solid egal cu unitatea, de către unitatea de suprafață, în direcție normală.

Rezultă, atunci, că energia radiantă emisă în intervalul de timp dt , de elementul de suprafață dS , după direcția normală la suprafață, în unghiul solid $d\Omega$ este

$$dW^{em} = E dS d\Omega dt \quad (I.11)$$

7. *Puterea de absorbție* A , respectiv, *puterea de reflexie* R , a unei suprafețe, este raportul dintre fluxul radiant absorbit Φ^{abs} , respectiv, reflectat Φ^{refl} , de către corp și fluxul incident Φ^{inc}

$$A = \frac{\Phi^{abs}}{\Phi^{inc}}, \quad R = \frac{\Phi^{refl}}{\Phi^{inc}} \quad (I.12)$$

și reprezintă, prin urmare, fracția din energia incidentă, care este absorbită, respectiv, reflectată, fiind o *mărime adimensională*.

Corespunzător mărimilor integrale I , ρ , E , A și R , se pot defini mărimile spectrale I_ν , ρ_ν , E_ν , A_ν și R_ν , pentru radiația având frecvența ν (în unitatea de interval spectral $\nu, \nu + d\nu$, $d\nu = 1$).

Corpul negru este corpul pentru care

$$A_\nu = A(\nu, T) = 1 \quad (I.13)$$

adică absoarbe toată radiația care cade pe el, pentru orice valori ν și T .

În realitate, un astfel de corp nu există, corpul negru fiind un corp ideal. Toate corpurile reale sunt așa-numite „corpuri gri”, având

$$A(\nu, T) < 1 \quad (I.14)$$

Corpul negru permite stabilirea legilor radiației termice.

Modele de corpuri negre pot fi realizate plecând de la observații practice, cum este faptul că pentru un corp încălzit (de exemplu, o bucată de cărbune încins), radiația emisă este mai intensă (mai strălucitoare) în locul în care există un orificiu (o cavitate).

Kirchhoff a propus, pentru prima dată, folosirea unei cavități drept corp negru. Astfel, un corp cu proprietăți foarte apropiate de cele ale corpului negru se poate realiza cu ajutorul unei incinte, cu pereții interiori înnegriți, încălzită și menținută la o temperatură constantă, având pe una dintre fețe o fantă cu diametrul foarte mic, ca în reprezentarea schematică din Figura I.2.

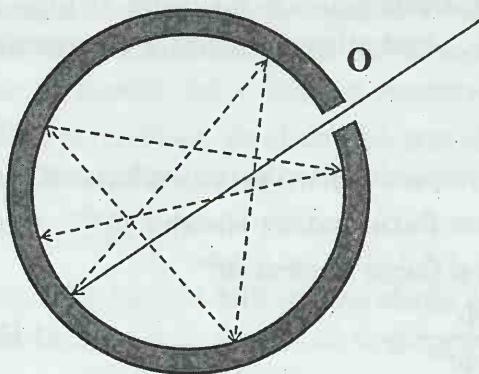


Figura I.2
Reprezentarea schematică
a unui model de corp negru

Radiația care cade pe suprafața fantei intră în incintă, dar este foarte puțin probabil ca ulterior să iasă din incintă, deoarece suferă reflexii multiple pe pereții interiori, fiind rapid absorbită. Astfel, pentru un observator din exteriorul incintei, *suprafața fantei se comportă ca un corp negru*, având o putere de absorbție egală cu unitatea.

- ♦ La definirea mărimilor caracteristice radiației termice, se consideră un element de suprafață dS din câmpul de radiație și se imaginează o infinitate de conuri elementare (unghiuri solide), care se sprijină pe suprafața dS . Se consideră, atunci, că radiația se propagă în interiorul acestor conuri. (Practic, se descompune spațiul în elemente de unghi solid $d\Omega$.)
- ♦ Se poate verifica simplu că un corp negru poate fi realizat după modelul descris mai sus. Astfel, se vopsește în negru interiorul unei mici cutii din carton și se practică o mică fantă pe una din părți. Pentru observatorul din exterior, fanta apare considerabil „mai neagră” decât orice suprafață materială „neagră”.
- ♦ Negrul de fum (funinginea) sau negrul de platină, pentru intervale spectrale largi, se apropie mult de caracteristicile corpului negru.

I.A.3 Legile radiației termice

În această secțiune se prezintă pe larg doar cele două legi ale radiației termice la care se face referire în aplicația de laborator, și anume legea lui Kirchhoff și legea Stefan-Boltzmann.

I.A.3.1 Legea lui Kirchhoff

Folosind legile termodinamicii, fizicianul german Kirchhoff a arătat, în 1859, că *raportul dintre puterea spectrală de emisie a unui corp și puterea lui de absorbție nu depinde de natura corpului care emite radiația, fiind același pentru toate corpurile.*

Pentru a demonstra legea lui Kirchhoff, se consideră radiația dintr-o incintă închisă, vidată, care se află la temperatura T . Se presupune că în interiorul cavității nu există corpuri, astfel că radiația provine din emisia substanțelor care constituie pereții interiori ai cavității și poate dispărea prin absorbție în aceștia.

Prin urmare, studiul este concentrat pe procesele care se petrec la suprafața de separație dintre substanța, ce constituie pereții incintei, și vidul în care se propagă radiația termică.

Se consideră un element de suprafață dS , asupra căruia cade un fascicul de radiație termică, provenită din cavitate. Experiența arată că o fracție R din energia incidentă este reflectată după legile reflexiei, iar restul pătrunde în interiorul substanței din care sunt alcătuiți pereții. Se presupune că pereții sunt suficient de groși, pentru a fi considerați impermeabili radiației, astfel încât întreaga energie radiantă care pătrunde în materialul pereților să fie absorbită integral. Această fracție se numește putere de absorbție a elementului de suprafață și este definită conform relației (I.12).

În urma bilanțului energetic și ținând cont de relația (I.12), se obține

$$A = 1 - R \quad (\text{I.15})$$

Energia radiantă care cade, dinspre cavitate, asupra elementului de suprafață dS , în intervalul de timp dt , după direcția normală la suprafață, în unghiul solid $d\Omega$, este, conform relației (I.6), egală cu

$$dW^{inc} = L dS d\Omega dt \quad (\text{I.16})$$

unde luminanța energetică L este funcție de temperatură.

În urma proceselor de emisie, care au loc în substanța din care este confecționat peretele interior al cavității, energia radiantă emisă în intervalul de timp dt , de elementul de suprafață dS , după direcția normală la suprafață, în unghiul solid $d\Omega$, este dată de relația (I.11), unde puterea de emisie E depinde de natura și temperatura suprafeței.

La echilibru termic, bilanțul energetic impune ca energia radiației care cade asupra peretelui dinspre cavitate, adică energia incidentă, să fie compensată de energia radiației care pleacă dinspre perete spre cavitate.

Energia radiației care pleacă dinspre perete este dată de două procese, emisia de la suprafața pereților interiori, conform relației (I.11), și reflexia pe suprafață.

Energia radiației reflectate se obține din relația (I.6), înmulțită cu fracția R

$$dW^{refl} = R \cdot L dS d\Omega dt \quad (I.17)$$

Așadar, bilanțul energetic se scrie

$$dW^{inc} = dW^{em} + dW^{refl} \quad (I.18)$$

de unde, prin înlocuire, rezultă

$$L dS d\Omega dt = E dS d\Omega dt + R \cdot L dS d\Omega dt \quad (I.19)$$

sau

$$(1 - R) L dS d\Omega dt = E dS d\Omega dt \quad (I.20)$$

Ținând seama de relația (I.15), relația (I.20) devine

$$A L dS d\Omega dt = E dS d\Omega dt \quad (I.21)$$

Acest raționament este valabil pentru orice interval spectral $\nu, \nu + d\nu$. Astfel, pentru radiația având frecvența ν (în unitatea de interval spectral $\nu, \nu + d\nu$, $d\nu = 1$), relația (I.21) devine

$$A_\nu L_\nu dS d\Omega dt = E_\nu dS d\Omega dt \quad (I.22)$$

de unde se obține

$$\frac{E_\nu}{A_\nu} = L_\nu \quad (I.23)$$

Cum $L_\nu = f(\nu, T)$, rezultă că raportul dintre puterea spectrală de emisie, E_ν , și puterea spectrală de absorbție, A_ν , a unui corp, depinde doar de temperatura corpului și de frecvența radiației în echilibru cu acel corp, fiind independent de natura corpului (substanței) care emite radiația.

Aceasta este *legea lui Kirchhoff*.

Legea lui Kirchhoff, dată de relația (I.23), arată, în particular, că

$$A_\nu = 0 \Rightarrow E_\nu = 0 \quad (I.24)$$

adică un corp emite doar acele radiații pe care le poate absorbi.

Corpul pentru care

$$A_v = 1 \quad (I.25)$$

absoarbe toată energia care cade asupra lui, iar, din această cauză, Kirchhoff l-a numit corp negru.

În acest caz

$$E_v = L_v \quad (I.26)$$

iar corpul negru este caracterizat de o putere spectrală de emisie care este o funcție universală de temperatura și frecvența radiației termice.

I.A.2.2 Legea Stefan-Boltzmann

Din legea lui Kirchhoff, ținând seama și de alte legi, deduse folosind raționamente termodinamice, se obține o relație foarte importantă privind densitatea spectrală de energie radiantă

$$\rho_\lambda = f(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda, T) \quad (I.27)$$

sau

$$\rho_v = f(v, T) = v^3 f\left(\frac{v}{T}\right) \quad (I.28)$$

Cu ajutorul acestei formule, se poate calcula densitatea totală de energie radiantă

$$\rho = \int_0^\infty \rho_v dv = \int_0^\infty v^3 f\left(\frac{v}{T}\right) dv \quad (I.29)$$

Introducând o nouă variabilă

$$\frac{v}{T} = \delta \quad (I.30)$$

rezultă

$$\rho = T^4 \int_0^\infty \delta^3 f(\delta) d\delta = \text{const.} \cdot T^4 \quad (I.31)$$

care reprezintă legea Stefan-Boltzmann.

Această lege a fost stabilită întâi pe cale experimentală, de către Stefan, în 1879, fiind apoi fundamentată teoretic, folosind principiile termodinamicii, de către Boltzmann, în 1884.

Ținând seama de relația (I.10), legea Stefan-Boltzmann este exprimată, cel mai adesea, prin relația

$$M(T) = \frac{2\pi^5 K^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 \quad (\text{I.32})$$

unde $M(T)$ reprezintă *radianța (emitanța energetică) totală*, K este constanta Boltzmann, c viteza luminii în vid, h constanta Planck, iar σ constanta lui Stefan.

Determinările experimentale arată că valoarea acestei constante este

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W / m}^2 \cdot \text{K}^4 \quad (\text{I.33})$$

fiind independentă de natura suprafeței emițătoare sau a temperaturii sale.

Pentru corpuri reale, legea Stefan-Boltzmann se scrie

$$M(T) = \varepsilon \sigma T^4 \quad (\text{I.34})$$

unde ε este emisivitatea suprafeței și este dată de raportul dintre emitanța energetică a unui corp, M , și cea a corpului negru, M_{CN} , pentru aceeași temperatură

$$\varepsilon = \frac{M}{M_{\text{CN}}} \quad (\text{I.35})$$

Emisivitatea este, deci, o mărime adimensională, caracteristică fiecărui corp în parte, cu valori pozitive mai mici decât unitatea. În general, emisivitatea are valori mai mici pentru suprafețe lucioase și mai mari pentru suprafețe rugoase, după cum se observă din Tabelul I.2.

Tabel I.2 Emisivitatea unor materiale

Materialul	ε
negru de fum	0,95
apă	0,67
gheață	0,64
cupru	0,50
cupru șlefuit	0,13

Prin urmare, legea Stefan-Boltzmann stabilește că radianța corpului negru crește proporțional cu puterea a patra a temperaturii absolute a acelui corp.

I.B Lucrare de laborator. Aplicații

Studiul legilor corpului negru folosind un model de laborator. Verificarea legii Stefan-Boltzmann și confirmarea legilor radiației termice cu ajutorul cubului lui Leslie

În această lucrare de laborator se urmărește verificarea unor legi ale radiației termice, folosind un model al corpului negru, realizat pe principiul cavității încălzite și menținute la o temperatură constantă. În aplicație se fac determinări care permit verificarea legii Stefan-Boltzmann, privind radianța totală a corpului negru, precum și analiza relației între puterea de emisie și natura suprafeței emițătoare, în contextul legii lui Kirchhoff.

I.B.1 **Model de laborator al corpului negru**

Într-o incintă înconjurată de pereți uniform încălziți, cum este, de exemplu, un cuptor electric, radiația de echilibru din interiorul incintei este caracterizată printr-o distribuție spectrală a energiei asemănătoare cu cea a corpului negru. Astfel, dacă se decupează o mică fantă în peretele incintei (cuptorului), prin această fantă iese radiație ce permite caracterizarea corpului negru.

În acest experiment, drept corp negru se folosește un cilindru lucios din alamă neagră, introdus într-un cuptor electric, și un ecran obturator, ca în reprezentarea din Figura I.3. Cilindrul de alamă este închis ermetic la unul din capete, iar la celălalt are o fantă, având rolul de corp negru.

Cilindrul poate fi încălzit până la temperatura maximă de 400°C . Ecranul, răcit cu apă, este așezat în fața cuptorului electric, astfel încât este măsurată, practic, doar energia radiației termice emise de corpul negru, nu și cea a pereților exteriori ai cuptorului încălzit.

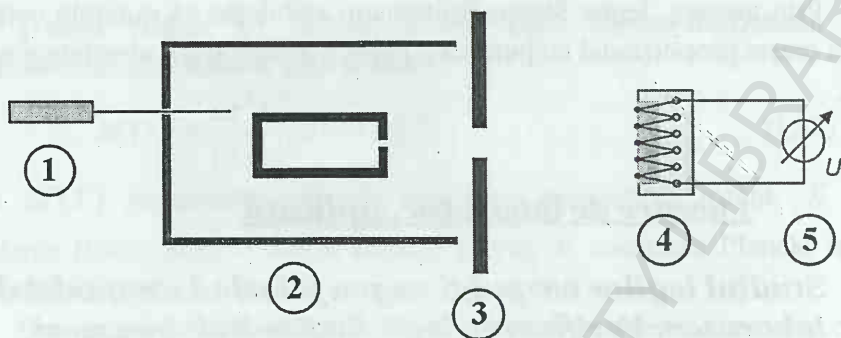


Figura I.3

Schema de principiu a dispozitivului experimental:

1 - termocuplu, 2 - cuptor electric și cilindru alamă

3 - ecran obturator, 4 - pilă termoelectrică, 5 - microvoltmetru

Pentru măsurarea temperaturii cilindrului de alamă este folosit un termocuplu.

Măsurarea *radianței relative* M_r se realizează folosind ca detector o pilă termoelectrică, alcătuită din mai multe termocupluri conectate în serie, după cum este schițat în Figura I.3. Punctele de sudură îndreptate spre cuptor absorb radiația incidentă aproape complet, în timp ce punctele de comparare, îndreptate în sens opus, se găsesc la temperatura mediului ambiant.

Tensiunea electromotoare U măsurată la bornele pilei termoelectrice este, atunci, proporțională cu M_r . Tensiunea electromotoare se măsoară fie folosind un microvoltmetru (ca în Figura I.3), fie prin intermediul unui montaj amplificator, folosind o placă de achiziție (CASSY) conectată la un computer.

I.B.2 Verificarea legii Stefan-Boltzmann

Dispozitivul experimental, reprezentat schematic în Figura I.3, este compus din:

- un cuptor electric, prevăzut cu o fantă,

- un corp cilindric, confecționat din alamă neagră lucioasă și prevăzut la unul din capete cu o fantă, având rolul de corp negru,
- o diafragmă răcită cu apă și poziționată în fața cuptorului, în interiorul căruia se află cilindrul,
- un termocuplu pentru măsurarea temperaturii cilindrului,
- o pilă termoelectrică, cu rolul de detector al radiației termice,
- o placă de achiziție (CASSY) conectată la un computer.

Măsurători și observații experimentale

- Se realizează montajul din Figura I.3, pila termoelectrică și termocuplul fiind conectate la un computer prin intermediul unei plăci de achiziție (CASSY).
- Se notează valoarea inițială a radianței relative, M_0 , indicată de pila termoelectrică, și temperatura camerei, T_0 , indicată de termocuplu.
- Se aliniaza orificiul cuptorului și cel al diafragmei cu pila termoelectrică, astfel încât radiația termică să fie incidentă normal pe suprafața pilei termoelectrice.
- Se deschide robinetul de apă pentru a permite circulația apei în sistemul de răcire al diafragmei.
- Se conectează cuptorul la rețeaua electrică și se pune în funcțiune.
- Se începe achiziția automată a datelor experimentale prin apăsarea tastei F9 a computerului, când temperatura cilindrului din interiorul cuptorului este aproximativ 100°C. Se recomandă ca intervalul de timp dintre două achiziții consecutive să fie setat la 1 minut.
- Se debransează cuptorul când temperatura atinge aproximativ 400 °C.
- Se oprește achiziția automată a datelor experimentale apăsând tasta F9, când temperatura cuptorului atinge 100°C.
- Se reprezintă grafic radianța relativă, M_r , în funcție de puterea a patra a temperaturii absolute, T^4 , a corpului negru

$$M_r = f(T^4)$$

precum și

$$M_r - M_0 = f(T^4 - T_0^4)$$

atât pentru procesul de încălzire, cât și cel de răcire.

- Se compară și se interpretează datele experimentale astfel obținute.

I.B.3 Confirmarea legilor radiației termice cu ajutorul cubului lui Leslie

Dispozitivul experimental, schițat în Figura I.4, este compus din:

- un cub, numit *cubul lui Leslie*, care are 4 fețe confectionate din materiale cu proprietăți diferite și valori diferite ale emisivității; una din fețe este metalică – mată, alta este metalică – lucioasă, o alta este albă, iar cea de-a patra față este neagră,
- un fierbător, un recipient și o pâlnie, necesare pentru a fierbe apa folosită la umplerea cubului,
- un termocuplu utilizat pentru măsurarea temperaturii cubului,
- o pilă termoelectrică, cu rol de detector de radiație termică,
- o placă de achiziție (CASSY) conectată la un computer.

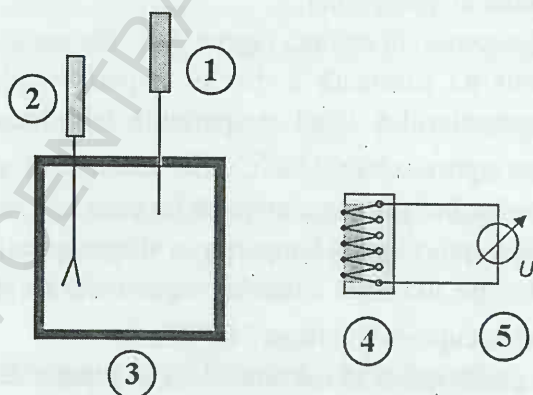


Figura I.4

Schema de principiu a dispozitivului experimental: 1 - termocuplu,

2 - agitator, 3 - cubul lui Leslie, 4 - pilă termoelectrică, 5 - microvoltmetru

Măsurători și observații experimentale

- Se realizează montajul experimental din Figura I.4, pila termoelectrică și termocuplul fiind conectate la o placă de achiziție (CASSY), care, la rândul ei, este conectată la un computer.
- Se notează valoarea inițială a radianței relative M_0 și temperatura camerei T_0 , indicate de pila termoelectrică și, respectiv, termocuplu.
- Se poziționează pila termoelectrică perpendicular pe una din fețele cubului.
- Se umple cu apă fiartă cubul lui Leslie, folosind pâlnia.
- Se introduc agitatorul și termocuplul în cele două orificii ale cubului.
- Se îndepărtează de dispozitivul experimental orice sursă suplimentară de căldură (fierbătorul, recipientul folosit la fierberea apei).
- Pentru o valoare constantă a temperaturii cubului, se notează valoarea radianței relative indicată de pila termoelectrică, pentru fiecare dintre cele patru fețe ale cubului lui Leslie.
- Se repetă măsurătorile pentru temperaturi diferite ale cubului (de exemplu, în pași de temperatură de 2°C).
- Se uniformizează periodic temperatura apei din interiorul cubului, folosind agitatorul.
- Se reprezintă grafic radianța relativă, M_r , în funcție de puterea a patra a temperaturii absolute, T^4 , a cubului

$$M_r = f(T^4)$$

precum și

$$M_r - M_0 = f(T^4 - T_0^4)$$

- Se compară și se interpretează rezultatele experimentale obținute pentru cele 4 materiale diferite, în contextul legii lui Kirchhoff.

Observații

Valorile radianței relative sunt mici și, atunci, măsurătorile sunt sensibile la influențele mediului înconjurător. Ca urmare, este important:

LUCRAREA I

- Să nu se atingă pila termoelectrică cu mâna, pe parcursul măsurărilor.
- Să nu se lucreze în apropierea pilei termoelectrice și, în mod special, în fața acesteia.
- Să se evite variațiile de temperatură în încăpere, pe parcursul realizării experimentului.
- Să se evite interferența radiațiilor provenite de la „corpul negru” cu cele din mediul înconjurător; dacă este necesar, să se izoleze ansamblul echipamentelor utilizate cu un carton negru.
- Să se îndepărteze protecția de sticlă a pilei termoelectrice, înaintea începerii măsurărilor, deoarece sticla prezintă putere de absorbție diferită în funcție de lungimea de undă a radiației termice, ceea ce conduce la date eronate privind dependența de temperatură a radianței relative, măsurată cu pila termoelectrică.

MODELE ATOMICE

MODELUL ATOMIC AL LUI RUTHERFORD ÎMPRĂȘTIEREA PARTICULELOR ALFA PE NUCLEE

II.A Elemente de teorie

II.A.1 Primele modele atomice

Experimentele de descărcări electrice în gaze au demonstrat că atomul (neutru, în ansamblu, din punct de vedere electric) este constituit din sarcini electrice pozitive și negative. Particulele purtătoare de sarcini negative sunt electronii, constituenți universali ai atomilor, ale căror proprietăți intrinseci (masă, sarcină electrică) au fost determinate experimental. Era necesară, însă, o descriere a modului în care este distribuită sarcina electrică în atom, care să explice corect proprietățile atomului și, în particular, emisia și absorbția radiației de către atomi.

Primul *model atomic* a fost propus de către W. Thomson (Lord Kelvin) în 1902 și dezvoltat de către J. J. Thomson (1903). Acest model foarte simplu considera că sarcina pozitivă este uniform distribuită într-o sferă cu raza egală cu raza atomului (aproximativ 10^{-10} m), iar electronii se află în această sferă, în mișcare permanentă și foarte rapidă, astfel încât, în ansamblu, întregul sistem este neutru din punct de vedere electric.

Într-un atom neutru, cu numărul atomic Z , în care se găsesc Z electroni având sarcina totală $-Ze$, sarcina pozitivă este egală cu $+Ze$. Se demonstrează că, dacă această sarcină $+Ze$ este uniform distribuită în întreg volumul atomului, un electron din atom, aflat la o distanță r de centrul atomului, este supus unei forțe de tip elastic

$$\vec{F} = -k\vec{r} \quad (\text{II.1})$$

ceea ce corespunde unei mișcări oscilatorii armonice.

Electronul se comportă, atunci, ca un oscilator armonic, având frecvența proprie ν_0

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \quad (\text{II.2})$$

unde k este constanta elastică și m_0 masa electronului.

Conform legilor fizicii clasice, un oscilator armonic emite radiație cu frecvența $\nu_1 = \nu_0$ (frecvența fundamentală) și $\nu_2 = 2\nu_0$, $\nu_3 = 3\nu_0$, ... $\nu_n = n\nu_0$... (armonicele superioare).

Verificarea modelului, pe baza datelor experimentale, arată că acesta descrie corect faptul că atomii emit spectre de linii (radiație cu valori bine determinate ale frecvenței), dar frecvențele $n\nu_0$ calculate în modelul Thomson sunt în totală neconcordanță cu valorile măsurate.

În 1903, Lenard studiază trecerea particulelor β prin substanță, demonstrând că sarcina electrică pozitivă a atomului nu este uniform distribuită în atom, fiind concentrată într-un volum cu raza mai mică decât raza atomului.

II.A.2 Experimentul Geiger-Mardsen

În 1909, Geiger și Mardsen, după o idee a lui Rutherford, studiază împrăștierea particulelor α la trecerea printr-o substanță. Particulele α sunt nuclee de heliu ($Z=2, q=+Ze=+2e$), emise de nuclee care se dezintegrează radioactiv, având energii de ordinul câtorva MeV.

Schema de principiu a experimentului este prezentată în Figura II.1.

Sursa S emite particule α de energie aproximativ 7 MeV, care trec prin diafragma D , formând un fascicul care cade pe foița metalică (ținta) M , și sunt înregistrate de placa fotografică P . Particulele împrăștiate de substanța difuzantă mai pot fi înregistrate și cu ajutorul unor detectori cu scintilații.

După interacțiunea cu foița metalică, particulele sunt împrăștiate după diferite unghiuri θ față de direcția inițială a fasciculului.

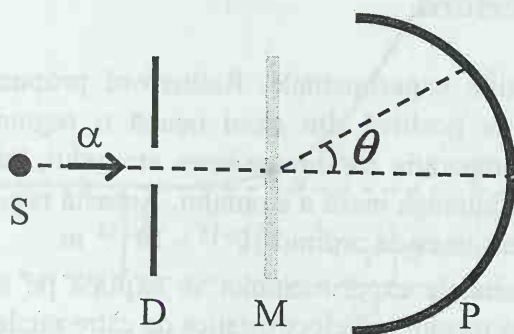


Figura II.1

Schema de realizare a experimentului Geiger-Marsden, pentru validarea modelului Rutherford

În experiment au fost numărate particulele α împrăștiate, într-un același interval de timp, după diferite unghiuri $\theta \in [0, \pi]$.

Timpul total necesar măsurărilor a fost foarte mare, pentru a permite înregistrarea unui număr semnificativ de particule pentru toate valorile unghiului θ , iar apoi prelucrarea statistică a datelor.

Experimentul a arătat că majoritatea particulelor trec nedeviate, sau foarte puțin deviate față de direcția inițială (θ foarte mic), precum și că numărul de particule împrăștiate scade foarte rapid odată cu creșterea lui θ , dar nu atinge valoarea 0 nici măcar pentru $\theta = 180^\circ$.

Aceste rezultate sunt în evidentă neconcordanță cu modelul Thomson și demonstrează, în primul rând, că sarcina pozitivă din atom are o structură granulară, în sensul că nu ocupă întreg atomul, ci numai o anumită regiune din atom.

Dacă sarcina pozitivă ar fi uniform distribuită în atom, nicio particulă α nu ar trece de foiță, din cauza forței de respingere dintre sarcini de același semn. În plus, detectarea unor particule α împrăștiate, pentru orice valoare a unghiului $\theta \in [0, \pi]$, se poate explica numai dacă o particulă interacționează cu întreaga sarcină pozitivă a unui atom, iar diferitele particule α incidente trec, statistic, la diferite distanțe față de această sarcină pozitivă.

Datele experimentale arată, așadar, că sarcina pozitivă a atomului este concentrată într-un volum cu raza mult mai mică decât 10^{-10} m.

II.A.3 Modelul Rutherford

Plecând de la observațiile experimentale, Rutherford propune un model atomic, în care sarcina pozitivă din atom ocupă o regiune de dimensiune foarte mică în comparație cu dimensiunea atomului, această regiune concentrând practic și întreaga masă a atomului. Această regiune a fost numită *nucleu* și are dimensiunea de ordinul $10^{-15} - 10^{-14}$ m.

În această ipoteză, rezultatele experimentului se explică pe seama devierii particulelor α în urma respingerii electrostatice de către nucleu.

Dacă se consideră un flux constant de particule incidente, acestea sunt uniform distribuite pe unitatea de suprafață și în unitatea de timp. Majoritatea particulelor trec, atunci, la distanțe mari de nucleu (nucleele ocupă un volum mic din atom) și nu sunt deviate, sau sunt deviate foarte puțin. Numărul particulelor care trec la distanțe relativ mici de nucleu, fiind împrăștiate la unghiuri mari, reprezintă o fracție foarte redusă din numărul total de particule. În cazul ciocnirilor frontale, unghiul de împrăștiere este 180° (retroîmprăștiere).

Rutherford susține ipoteza existenței nucleului printr-un formalism matematic.

II.A.3.1 Interacțiunea unei particule α cu un nucleu

Se consideră un act elementar de interacțiune între o particulă α , cu sarcina $+2e$, și un nucleu, cu sarcina $+Ze$, particula fiind respinsă de către câmpul coulombian creat de nucleu. Configurația și parametrii interacțiunii sunt reprezentați în Figura II.2.

Particula are o energie $W = \frac{mv_0^2}{2}$, unde m este masa particulei și $\vec{v}_0$ viteză inițială a acesteia.

Parametrul de ciocnire b reprezintă distanța la care ar trece particula față de nucleu, dacă interacțiunea nu ar avea loc. Înainte și după ciocnire particula se deplasează rectiliniu uniform, iar θ este unghiul de împrăștiere (deviația particulei față de direcția inițială de mișcare).

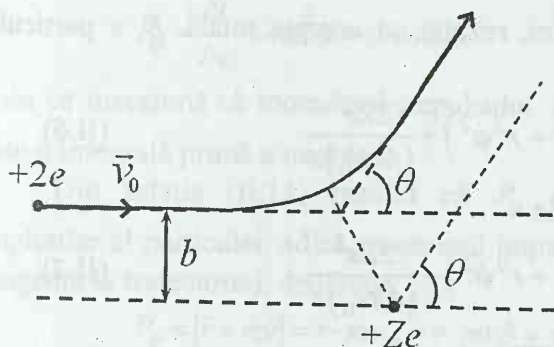


Figura II.2

Traiectoria teoretică a unei particule α care interacționează cu un nucleu

Forța de repulsie electrostatică dintre nucleul-țintă și particula incidentă are expresia

$$F = \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2} \quad (\text{II.3})$$

Energia potențială a particulei α în câmpul nucleului este

$$U = \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (\text{II.4})$$

iar energia cinetică, scrisă în coordonate polare, este

$$T = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) \quad (\text{II.5})$$

- ◆ Sistemul de coordonate în care se descrie un sistem fizic se alege în acord cu simetria câmpului de forțe din acel sistem.
- ◆ Un câmp $V(r)$ depinde numai de coordonata radială r , și nu depinde de direcția în spațiu. Un potențial de forma $V(r)$ este un *potențial cu simetrie sferică* (suprafețele echipotențiale ale unui astfel de câmp sunt suprafețe sferice cu centrul în origine). Un câmp de acest tip se mai numește *câmp de forțe centrale*.
- ◆ Pentru câmpuri de forțe centrale, cum sunt cele create prin interacțiuni coulombiene, așa cum este cazul în interacțiunea descrisă aici, se lucrează întotdeauna într-un sistem de coordonate polare, în corelație cu simetria sferică a potențialului $V(r)$. Pentru cazul mișcării în plan se aleg coordonatele polare plane (r, φ) , iar pentru cazul cel mai general, al mișcării în spațiu, se alege sistemul de coordonate sferice (r, θ, φ) .

Din conservarea energiei, rezultă că energia totală E a particulei poate fi scrisă sub forma

$$E = T + U = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (\text{II.6})$$

Funcția Lagrange se scrie

$$L = T - U = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (\text{II.7})$$

iar ecuațiile lui Lagrange se scriu

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \quad (\text{II.8})$$

unde q_k sunt coordonatele generalizate.

În cazul de față, $q_1 = r$ și $q_2 = \varphi$, de unde rezultă sistemul de două ecuații

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}}\right) - \frac{\partial L}{\partial r} = 0 \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}}\right) - \frac{\partial L}{\partial \varphi} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

Dar

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = P_r, \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = P_\varphi \quad (\text{II.10})$$

unde P_r și P_φ sunt momentele impulsului (impulsurile generalizate) pentru cele două coordonate generalizate r și φ .

Rezultă că

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}}\right) = \frac{\partial L}{\partial r} = m\dot{\varphi}^2 + \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2} \neq 0 \quad (\text{II.11})$$

și

$$\frac{dP_\varphi}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}}\right) = \frac{\partial L}{\partial \varphi} = 0 \quad (\text{II.12})$$

de unde

$$P_{\varphi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2 \dot{\varphi} = \text{constant} \quad (\text{II.13})$$

ceea ce înseamnă că momentul impulsului P_{φ} se conservă în timp, adică este o integrală primă a mișcării.

Din relația (II.13) rezultă că P_{φ} reprezintă momentul cinetic unghiular al particulei, adică momentul impulsului liniar (care are direcția tangentă la traiectorie), deoarece

$$P_{\varphi} = |\vec{r} \times m\vec{v}| = r \cdot mv_{\varphi} = r \cdot mr\dot{\varphi} = mr^2 \dot{\varphi} \quad (\text{II.14})$$

unde v_{φ} este componenta vitezei perpendiculară pe r , fiind tangentă la traiectoria particulei.

- ♦ Conservarea momentului cinetic este un rezultat important, general valabil referitor la mișcarea unei particule în câmp de forțe centrale, pe o traiectorie stabilă, indiferent de forma acesteia. O traiectorie dată într-un câmp $V(r)$ este caracterizată, așadar, prin parametrul energie totală, notată întotdeauna cu E , și moment cinetic, pentru care pot fi întâlnite, în funcție de formalismul utilizat, diferite notații.

Se notează

$$P = mr^2 \dot{\varphi} \quad (\text{II.15})$$

Înlocuind $\dot{\varphi}$ din relația (II.15), în expresia conservării energiei, date de (II.6), se obține

$$\frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + r^2 \frac{P^2}{m^2 r^4} \right) + \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} = E \quad (\text{II.16})$$

Făcând schimbarea de funcție

$$r = f(\varphi) \quad (\text{II.17})$$

rezultă

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = \dot{\varphi} \frac{dr}{d\varphi} = \frac{P}{mr^2} \cdot \frac{dr}{d\varphi} \quad (\text{II.18})$$

iar relația (II.16) se scrie

$$\frac{P^2}{2m} \left[\frac{1}{r^4} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \right] + \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} = E \quad (\text{II.19})$$

Se face schimbarea de variabilă

$$r = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.20})$$

de unde

$$\frac{dr}{d\varphi} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{d\varphi} \quad (\text{II.21})$$

iar ecuația (II.19) devine

$$\frac{P^2}{2m} \left[\left(\frac{d\rho}{d\varphi} \right)^2 + \rho^2 \right] + \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)} \rho = E \quad (\text{II.22})$$

Derivând ecuația (II.22) în raport cu φ , se obține

$$\frac{P^2}{2m} \left[2 \frac{d\rho}{d\varphi} \frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + 2\rho \frac{d\rho}{d\varphi} \right] + \frac{2Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{d\rho}{d\varphi} = 0 \quad (\text{II.23})$$

de unde rezultă relația

$$\left(\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + \rho + \frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} \right) \frac{d\rho}{d\varphi} = 0 \quad (\text{II.24})$$

Deoarece $r = f(\varphi)$, atunci, $\frac{d\rho}{d\varphi} \neq 0$, și rezultă

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + \rho + \frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} = 0 \quad (\text{II.25})$$

sau

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + \rho = -\frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} \quad (\text{II.26})$$

Pentru a stabili traiectoria particulei α și a determina unghiul de deviație θ , trebuie rezolvată, așadar, ecuația (II.26).

II.A.3.2 Traiectoria unei particule α în câmpul nucleului

Soluția ecuației diferențiale neomogene (II.26), care stabilește traiectoria unei particule α în câmpul repulsiv al unui nucleu de sarcină $+Ze$, se găsește prin metoda variației constantelor.

Astfel, se rezolvă întâi ecuația omogenă

$$\frac{d^2 \rho}{d\varphi^2} + \rho = 0 \quad (\text{II.27})$$

care are soluția particulară de forma

$$\rho = A \sin \varphi + B \cos \varphi \quad (\text{II.28})$$

unde A și B sunt constante care se determină din condițiile inițiale și condițiile la limită, rezultând

$$A = \frac{1}{b} \quad (\text{II.29})$$

$$B = -\frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} \quad (\text{II.30})$$

Soluția generală a ecuației (II.26) este de forma

$$\rho = A \sin \varphi + B \cos \varphi + C \quad (\text{II.31})$$

unde C e o a treia constantă, ce poate fi determinată prin calcule, rezultând

$$C = -\frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} \quad (\text{II.32})$$

Înlocuind expresiile constantelor A , B și C în relația (II.31), se obține soluția generală

$$\rho = \frac{1}{b} \sin \varphi - \frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} (1 + \cos \varphi) \quad (\text{II.33})$$

După efectuarea actului de interacțiune între particula incidentă α și nucleul țintă, aceasta se îndepărtează în direcția $\varphi \rightarrow \theta$, deplasându-se spre infinit ($r \rightarrow \infty, \rho \rightarrow 0$). Așadar,

$$\lim_{\varphi \rightarrow \theta} \rho = \frac{1}{b} \sin \theta - \frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} (1 + \cos \theta) = 0 \quad (\text{II.34})$$

de unde rezultă

$$\frac{1}{b} \sin \theta = \frac{2mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)P^2} (1 + \cos \theta) \quad (\text{II.35})$$

Momentul cinetic unghiular, care este o constantă a mișcării, poate fi exprimat în funcție de energia cinetică a particulei α .

Energia cinetică este dată de relația

$$W = \frac{mv_0^2}{2} \quad (\text{II.36})$$

Momentul cinetic poate fi calculat, din relația (II.14), pentru condițiile la limită înainte de ciocnire, când particula incidentă α se apropie de nucleul țintă, cu viteză constantă v_0 , venind de la infinit, astfel încât componenta vectorului de poziție $\vec{r}$ perpendiculară pe direcția vectorului $\vec{v}_0$ este egală cu parametrul de ciocnire b .

De aici rezultă

$$P = |\vec{r} \times m\vec{v}_0| = m v_0 b \quad (\text{II.37})$$

Din relațiile (II.35) și (II.36) se obține

$$P^2 = 2mWb^2 \quad (\text{II.38})$$

Utilizând relațiile trigonometrice

$$\begin{cases} \sin \theta = 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \\ \cos \theta = 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} - 1 \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

și înlocuind în relația (II.34), se obține

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{(4\pi\epsilon_0) W b}{Z e^2} \quad (\text{II.40})$$

Se observă că θ depinde de energia particulei W , parametrul de ciocnire b și tipul nucleului (prin numărul atomic Z).

Relația (II.40) nu poate fi verificată experimental, deoarece nu se poate studia un act individual de interacțiune, situație în care nu se cunoaște parametrul de ciocnire b .

Ipoieza lui Rutherford privind existența nucleului poate fi verificată printr-o teorie statistică, ce analizează un număr mare de acte individuale de împrăștiere.

Aceasta corespunde modului de realizare a experimentului, în care se trimite, sub formă de fascicul, un număr mare de particule α pe o țintă (foiță metalică difuzantă) care conține un număr mare de nuclee.

II.A.3.3 Formula lui Rutherford

Pentru a verifica teoria lui Rutherford, bazată pe interacțiuni individuale ale particulelor α cu nuclee din substanța difuzantă, se folosește secțiunea eficace de împrăștiere, mărime care depinde de parametri accesibili măsurătorilor experimentale.

Expresia acesteia este

$$d\sigma = \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 4W^2} \cdot \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (\text{II.41})$$

iar secțiunea macroscopică este

$$\Sigma = n d\sigma = n \cdot \left(\frac{Ze^2}{(8\pi\epsilon_0)W} \right)^2 \cdot \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (\text{II.42})$$

unde $d\Omega$ este elementul de unghi solid, după direcția dată de unghiul θ , care ia valori în intervalul $\theta \in [0, \pi]$.

Parametrul n reprezintă numărul de nuclee-țintă pe unitatea de suprafață

$$n = \rho_d \frac{N_A}{A} d \quad (\text{II.43})$$

unde ρ_d este densitatea substanței difuzante, N_A numărul lui Avogadro, A masa atomică, iar d grosimea țintei (foiță metalică subțire).

Astfel, dacă se consideră un fascicul incident de particule α , de flux N constant, foarte mare, unde N reprezintă numărul de particule pe unitate de suprafață și în unitate de timp, care cad pe o suprafață pe care nucleele au o distribuție uniformă (n constant), fracția ΔN de particule din fascicul, împrăștiate după direcția θ , într-un unghi solid $\Delta\Omega$, este

$$\Delta N = nN \left(\frac{Ze^2}{(8\pi\epsilon_0)W} \right)^2 \cdot \frac{\Delta\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (\text{II.44})$$

Din relația (II.44) rezultă că, pentru $\Delta\Omega$ constant, o substanță difuzantă dată (n și Z fixate) și un flux de particule dat (N și W date)

$$\Delta N \cdot \sin^4 \frac{\theta}{2} = \text{constant} \quad (\text{II.45})$$

Relația (II.45) se numește *formula lui Rutherford* și poate fi verificată experimental, deoarece nu mai depinde de actul individual de interacțiune (nu depinde de b).

Având, însă, la bază, o teorie statistică, verificarea formulei necesită un număr reprezentativ de particule împrăștiate pentru toate valorile $\theta \in [0, \pi]$. Din cauza fracției mici de particule împrăștiate după unghiuri mari, este necesar un număr foarte mare de măsurători.

Din relația (II.44), pentru același unghi θ , dar ținte diferite (Z diferit), se poate determina natura substanței difuzante (prin determinarea lui Z).

Experimentele efectuate de Chadwick, folosind ca substanțe difuzante platina ($_{79}\text{Pt}$), argintul ($_{47}\text{Ag}$) și cuprul ($_{29}\text{Cu}$), au condus la valorile $Z_{\text{Pt}} = 77,4$, $Z_{\text{Ag}} = 46,3$ și, respectiv, $Z_{\text{Cu}} = 29,3$.

Concordanța foarte bună dintre teorie și experiență confirmă ipoteza lui Rutherford, conform căreia nucleul are sarcina $+Ze$, concentrând practic întreaga masă a atomului. În spațiul din jurul nucleului se află Z electroni, sarcini negative care compensează sarcina pozitivă a nucleului, rezultând un ansamblu neutru din punct de vedere electric.

Distribuția sarcinii electrice în atom fiind stabilită, Rutherford dezvoltă, pe această bază, așa-numitul *model planetar al atomului*, în care consideră că electronii orbitează în câmpul nucleului, în mod asemănător cu planetele care gravitează în jurul unei stele centrale.

Din punct de vedere al teoriei electromagnetice clasice, acest model nu poate explica, însă, stabilitatea atomului, și nici spectrele de linii emise de atomi.

II.B Lucrare de laborator. Aplicații

Simularea numerică a experimentului lui Rutherford. Studiul traiectoriei particulelor α în funcție de parametrii de ciocnire și verificarea formulei lui Rutherford

În această lucrare de laborator se urmărește realizarea unui experiment de fizică prin metode de simulare numerică. Prin simularea numerică a experimentului care a stat la baza elaborării modelului atomic Rutherford, se studiază traiectoriile particulelor încărcate în câmpul nucleelor și se discută formula lui Rutherford, care a permis validarea existenței nucleului.

Programele sunt scrise, pentru simplitate, în limbajul TURBO BASIC. Scopul acestei lucrări de laborator nu este de a adânci cunoștințele în domeniul limbajelor de programare, ci de a facilita contactul cu problemele care apar în momentul simulării unui experiment fizic, alegând pentru aceasta un experiment „simplu” din domeniul fizicii atomului.

„Simplitatea” lucrului cu calculatorul rezidă în faptul că nu sunt necesare echipamente suplimentare, cum ar fi, în acest caz, numărătoare de particule, surse de particule etc. Dificultatea constă, însă, în a interpreta corect fenomenul fizic și a găsi ecuațiile care îl descriu.

II.B.1 Simulare numerică

Simularea numerică a experimentului lui Rutherford este realizată prin metoda Monte-Carlo. Aceasta presupune trimiterea succesivă de particule α pe o țintă dată și efectuarea de analize statistice asupra particulelor difuzate.

În acest caz, se analizează numărul ΔN de particule împrăștiate într-o regiune spațială definită de o direcție ce face un unghi θ cu direcția inițială de mișcare a particulelor.

Problemele care trebuie rezolvate pentru simularea corectă a experimentului sunt:

- (1) simularea trimerii unui flux uniform de particule pe țintă,
- (2) alegerea corectă a coordonatelor spațiale care definesc regiunea spațială de împrăștiere.

De exemplu, un flux uniform de particule presupune o distribuție aleatorie a mărimii parametrului de ciocnire b , astfel încât numărul mediu de particule care cad pe unitatea de suprafață a țintei să fie practic constant (conform relației (II.44), condiția de flux N constant).

Generând valorile parametrului de ciocnire b cu ajutorul funcției RANDOM, se constată că formula lui Rutherford nu se verifică, în sensul că numărul de particule ΔN , împrăștiate într-un unghi solid $\Delta\Omega$, multiplicat cu $\sin^4 \frac{\theta}{2}$, nu este o valoare constantă.

Acest lucru se datorează faptului că numărul de particule ce cade pe unitatea de suprafață a țintei, în acest caz, nu este constant, ci are valori mari pentru parametri de ciocnire mici.

O problemă asemănătoare intervine și la definirea intervalelor de unghi solid $\Delta\Omega$ în care se face contorizarea particulelor difuzate ΔN . Intervalele de variație a unghiului de împrăștiere θ trebuie alese astfel încât să definească intervale de unghi solid egale.

II.B.2 Variabile aleatoare. Distribuții de probabilitate

O variabilă aleatoare este valoarea numerică a unei funcții ce depinde de un eveniment aleator.

Fie x o variabilă aleatoare, ce poate lua valori discrete $x_1, x_2, \dots, x_n$. Se notează cu $f(x_i)$ funcția densitate de probabilitate a variabilei x , care reprezintă probabilitatea de apariție a unei valori date x_i în șirul de valori posibile.

Se definește funcția numită distribuție cumulativă, prin relația

$$F(x) = \sum_{x_i \leq x} f(x_i) \quad (\text{II.46})$$

care reprezintă probabilitatea ca $x_i \leq x$, adică probabilitatea de apariție în șirul aleator a unei valori mai mici decât o valoare dată x .

Dacă x este o variabilă continuă, atunci poate lua orice valoare într-un interval definit.

Densitatea de probabilitate este definită, în acest caz, prin

$$\begin{aligned} f(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\text{Probabilitatea}[a \leq x \leq a + \Delta x]}{\Delta x} = \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{F(a + \Delta x) - F(a)}{\Delta x} = \frac{dF}{dx} \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

Atunci probabilitatea ca $x \leq a$ este dată de distribuția cumulativă $F(a)$

$$F(a) = \text{Probabilitatea}(x \leq a) \quad (\text{II.48})$$

Așadar

$$F(a) = \int_{-\infty}^a f(x) dx \quad (\text{II.49})$$

II.B.3 Generarea parametrului de ciocnire

În cazul experimentului lui Rutherford trebuie găsită o funcție de distribuție $f(b)$ a parametrului de ciocnire b , care să asigure ca numărul mediu de particule care cad pe unitatea de suprafață a țintei să fie constant.

Pentru aceasta trebuie stabilită relația dintre parametrul de ciocnire b , elementul de suprafață dS pe care îl definește și numărul de particule dN care cad pe acest element de suprafață, ce determină numărul de particule care cad pe unitatea de suprafață

$$n_S = \frac{dN}{dS} \quad (\text{II.50})$$

Interacțiunea între un fascicul de particule incidente și un nucleu țintă are loc într-o geometrie cilindrică, reprezentată în Figura II.3.

În această geometrie, unei valori b a parametrului de ciocnire îi corespunde o suprafață circulară, de arie

$$S = \pi b^2 \quad (\text{II.51})$$

iar o variație elementară db a parametrului de ciocnire, cuprins astfel între b , $b + db$, definește o secțiune circulară, de arie

$$dS = 2\pi b db \quad (II.52)$$

Se observă, de asemenea, că unei valori mai mari a parametrului de ciocnire îi corespunde un unghi de împrăștiere mai mic, astfel încât, pentru un parametru de ciocnire cuprins între $b, b+db$, unghiul de împrăștiere este cuprins între $\theta, \theta-d\theta$.

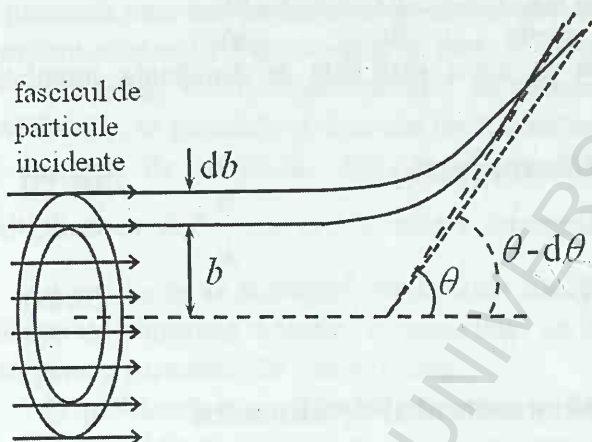


Figura II.3

Interacțiunea unui fascicul de particule uniform distribuite cu un centru împrăștiator

Dacă în simularea numerică sunt trimise pe țintă, în total, N particule, distribuite pe o suprafață circulară determinată de o valoare maximă a parametrului de ciocnire $b_{\max}$, pentru ca n_S să fie constant trebuie, atunci, respectată condiția

$$n_S = \frac{dN}{2\pi b db} = \frac{N}{\pi b_{\max}^2} \quad (II.53)$$

unde dN este numărul de particule care cad pe elementul de suprafață dS .

Aceasta înseamnă că

$$dN = n_S dS = n_S \cdot 2\pi b db \quad (II.54)$$

Densitatea de probabilitate asociată parametrului de ciocnire se poate calcula ca fiind variația numărului de particule raportată la variația parametrului de ciocnire și este dată, folosind relațiile (II.53) și (II.54), de expresia

$$f(b) = \frac{dN}{db} = \frac{2N}{b_{\max}^2} \cdot b \quad (II.55)$$

Pentru a face simularea corectă a experimentului, trebuie generate numere aleatoare neuniform distribuite. Generarea se bazează pe proprietatea descrisă mai jos.

Dacă x_i este un șir de numere aleatoare, distribuite uniform în intervalul $(0, 1)$, generat de funcția RANDOM (RND), și dacă y are densitatea de probabilitate $f(y)$ și distribuția cumulativă $F(y)$, șirul de numere aleatoare y_i , generat prin

$$y_i = F^{-1}(x_i) \quad (II.56)$$

are funcția densitate de probabilitate f .

Se alege, atunci, $f(y)$ de forma dată de (II.55), normalizând la numărul total de particule N

$$f(b) = \frac{2}{b_{\max}^2} \cdot b \quad (II.57)$$

Această funcție satisface condițiile unei distribuții de probabilitate

$$\int_0^{b_{\max}} f(b) db = 1 \quad (II.58)$$

iar distribuția cumulativă este

$$F(b) = \frac{2}{b_{\max}^2} \int_0^b \xi d\xi = \frac{b^2}{b_{\max}^2} \quad (II.59)$$

unde ξ este o variabilă de integrare ce variază în intervalul $[0, b]$.

Valorile funcției $F(b)$ fiind generate aleator, rezultă că valorile lui b , pentru un flux uniform de particule, sunt date de relația

$$b_i = \sqrt{RND} \cdot b_{\max} \quad (II.60)$$

Așadar, pentru a genera un flux uniform de particule care cad pe o suprafață circulară de rază maximă $b_{\max}$, se utilizează rădăcina pătrată a funcției RANDOMIZE (RND) generată de calculator.

II.B.4 Generarea elementului de unghi solid pentru contorizare

O altă problemă care intervine în simularea experimentului este legată de definirea intervalelor de unghi solid în care se face contorizarea particulelor difuzate, și anume trebuie ales corect șirul de valori θ_i , care definesc intervale egale de unghi solid $\Delta\Omega$.

Pornind de la relația care definește elementul de unghi solid în funcție de unghiul θ , în geometria cilindrică reprezentată în Figura II.3

$$\Delta\Omega = 2\pi \sin \theta \Delta\theta \quad (\text{II.61})$$

rezultă

$$\Omega = 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2\pi \cos \theta \quad (\text{II.62})$$

Considerând condițiile inițiale

$$\theta_0 = 0, \Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_0 = 2\pi(1 + \cos \theta_1) \quad (\text{II.63})$$

și calculând valorile unghiurilor care definesc intervale egale de unghi solid $\Delta\Omega$, se găsește relația de recurență care definește șirul θ_i de forma

$$\cos \theta_i = 1 - i \cdot \frac{\Delta\Omega}{2\pi} \quad (\text{II.64})$$

Utilizând funcția arctangentă, se obține

$$\theta_i = \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{1 - i \cdot \frac{\Delta\Omega}{2\pi}}{\sqrt{1 - \left(1 - i \cdot \frac{\Delta\Omega}{2\pi}\right)^2}} \right] \quad (\text{II.65})$$

Intervalele $\Delta\theta$ sunt date, atunci, de diferențele

$$\Delta\theta_i = \theta_i - \theta_{i-1} \quad (\text{II.66})$$

Contorizând numărul de particule ce deviază cu unghiuri θ cuprinse în aceste intervale, se obține un șir de valori ΔN_i , reprezentând numărul de particule împrăștiate în elemente de unghi solid egale.

Este îndeplinită, astfel, condiția $\Delta\Omega$ constant, cerută de relația (II.44).

II.B.5 Mod de lucru

Pentru a simula experimentul lui Geiger și Mardsen, care stă la baza modelului atomic al lui Rutherford, a fost construită o aplicație ce are două componente:

- a. calcularea și trasarea traiectoriei unei particule α în apropierea centrului de împrăștiere (nucleu atomic),
- b. simularea experimentului, prin trimiterea unui număr mare de particule α pe o țintă și contorizarea numărului de particule împrăștiate sub diferite unghiuri.

- a. Pentru prima aplicație se utilizează programul **TRAIECT**.

Acesta reprezintă grafic traiectoria unei particule α în apropierea nucleului pe care se consideră că se face împrăștierea.

Expresia traiectoriei, dedusă pentru un sistem de coordonate polare (ρ, φ) sub forma (II.33), este transformată, în program, pentru coordonate plane carteziene, astfel încât forma acestora poate fi vizualizată prin reprezentare grafică, similară celei din Figura II.2.

Traectoria particulei și, atunci, unghiul de împrăștiere θ , descris prin relația (II.40), depind de valorile parametrului de ciocnire b , energiei particulei W și numărului atomic Z al substanței difuzante.

Acești parametri constituie variabile, ce sunt introduse la rularea programului.

Variind parametrii inițiali b , W și Z , se poate observa și discuta modul în care traiectoria particulei, în fenomenul de împrăștiere, depinde de acești trei parametri.

Ordinile de mărime ale celor trei parametri, convenabile rulării programului, și în acord cu sensul fizic al fenomenului studiat, sunt:

- $b \geq 0.6$ - parametru de ciocnire, în unități 10^{-14} m,
- $W \geq 2.3$ - energia particulelor α , în unități MeV,
- $Z = 1 \div 92$ - număr atomic.

b. Pentru a doua aplicație se rulează programul **DIFF**.

Acesta permite alegerea unor parametri ai experimentului, de care depinde distribuția $\Delta N(\theta)$ a particulelor împrăștiate, cum sunt numărul total de particule utilizat pentru simulare (N), natura substanței difuzante (Z) și energia particulelor α (W).

După simulare, programul contorizează distribuția particulelor ΔN_i împrăștiate în intervale $\Delta \theta_i$ ale unghiului de împrăștiere, descrise de relația (II.66), care definesc elemente de unghi solid egale, și calculează valorile produselor

$$\Delta N_i \cdot \sin^4 \left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2} \right) \quad (\text{II.67})$$

pentru a verifica formula lui Rutherford.

Rezultatele sunt scrise într-un fișier **stat.dat**, care poate fi analizat ulterior.

Formula lui Rutherford (II.45) fiind obținută printr-o interpretare statistică, ce are la bază noțiunea de secțiune eficace de ciocnire, poate fi validată numai prin contorizarea unui număr suficient de mare de acte elementare de împrăștiere. Astfel, valorile produselor $\Delta N_i \cdot \sin^4 \left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2} \right)$ devin din ce în ce mai apropiate, pe măsură ce numărul total de particule N crește.

Analizând datele obținute, se poate estima un ordin de mărime rezonabil pentru numărul de particule N , pentru care se verifică formula lui Rutherford.

MODELE ATOMICE

MODELUL ATOMIC BOHR DETERMINAREA LUNGIMILOR DE UNDĂ ALE LINIILOR ATOMILOR HIDROGENOIZI ȘI CALCULAREA CONSTANTEI RYDBERG

III.A Elemente de teorie

III.A.1 **Seriile spectrale ale atomului de hidrogen**

Modelul atomic Rutherford a stabilit, în mod corect, existența nucleului în atom, dar, fiind un model elaborat în întregime pe considerente ale fizicii clasice, rezultatele sale nu erau în acord cu datele experimentale privind proprietățile atomului.

Un model atomic corect trebuia să descrie, în primul rând, modul în care atomii emit spectre de linii și să permită determinarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale, în acord cu determinările experimentale.

Cel mai simplu atom este atomul de hidrogen, iar modelele atomice au urmărit întâi descrierea acestui atom.

În 1885, Balmer a analizat liniile spectrale ale atomului de hidrogen cunoscute la acea vreme și a observat că pot fi descrise printr-o relație unică. Formula, propusă pe cale empirică, este

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (\text{III.1})$$

unde λ este lungimea de undă a unei linii spectrale, n un număr care poate lua valorile $n=3, 4, 5 \dots$, iar B o constantă, determinată de către Balmer.

Liniile spectrale ale unei specii atomice date, descrise printr-o relație unică, formează o *serie spectrală*.

Liniile hidrogenului, descrise prin relația (III.1), formează așa-numita serie Balmer.

Rydberg rescrie relația (III.1) sub forma

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{III.2})$$

unde $\tilde{\nu}$ este numărul de undă, n este același număr $n=3, 4, 5 \dots$, iar constanta din relație este

$$R = \frac{2^2}{B} \quad (\text{III.3})$$

R se numește constanta Rydberg. Valoarea acesteia, stabilită empiric, este

$$R = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (\text{III.4})$$

Ulterior, au fost descoperite și alte serii spectrale ale hidrogenului, toate fiind descrise prin relații de forma generală (III.2). În ordine, acestea sunt

$$\begin{aligned} \text{seria Lyman} \quad \tilde{\nu} &= R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=2, 3, 4\dots \\ \text{seria Balmer} \quad \tilde{\nu} &= R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=3, 4, 5\dots \\ \text{seria Paschen} \quad \tilde{\nu} &= R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=4, 5, 6\dots \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

...

Seria Balmer este singura care are linii în domeniul vizibil.

Relațiile (III.5) nu au putut fi explicate folosind teoria clasică. Acestea au fost stabilite, de altfel, înainte de enunțarea de către Planck a ipotezei cuantelor pentru a explica emisia și absorbția radiației de către atomi.

III.A.2 Modelul atomic Bohr

În 1903, Bohr propune un model atomic, care are la bază o serie de postulate. *Postulatele lui Bohr* cuprind trei enunțuri de bază.

1: Postulatul stărilor staționare

Electronul se deplasează în atom pe *orbite staționare*. Acestea corespund *stărilor staționare* ale atomului. În aceste stări, atomul *nu emite și nu absoarbe energie*. Energiile stărilor staționare iau *valori discrete* $E_1, E_2, \dots E_n \dots$

2: Postulatul de cuantificare a momentului cinetic

Momentul cinetic unghiular al electronului, pe o orbită staționară, ia valori care sunt *multipli ai unui moment cinetic elementar* $\hbar$

$$|\vec{p}| = mvr = n\hbar \quad (\text{III.6})$$

n este *număr cuantic*, cu valorile $n=1, 2, 3 \dots$

3: Postulatul frecvențelor

Atomul emite sau absoarbe energie la trecerea electronului de pe o orbită staționară pe alta. Dacă energia stării inițiale este E_{n_1} , iar energia stării finale E_{n_2} , *energia fotonului emis sau absorbit* este

$$h\nu_{n_1, n_2} = |E_{n_2} - E_{n_1}| \quad (\text{III.7})$$

Relația (III.7) reprezintă legea conservării energiei la *tranziția* atomului între două stări staționare. Dacă $E_{n_2} > E_{n_1}$, atomul efectuează o tranziție de pe o stare de energie mai mică, pe o stare de energie mai mare, prin absorbție de energie, iar dacă $E_{n_2} < E_{n_1}$, tranziția se face de pe o stare de energie mai mare, pe una de energie mai mică, cu emisie de energie.

- ♦ În relația (III.6), termenul din stânga reprezintă mărimea momentului cinetic. Momentul cinetic este momentul impulsului și este definit în mecanica clasică prin $\vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}$. Pentru o traiectorie circulară $\vec{v} \perp \vec{r}$, iar mărimea momentului cinetic devine $|\vec{p}| = mvr$.

- ◆ Postulatul 2 se corelează cu simetria câmpului de forțe din sistem. Câmpul de forțe creat de nucleu este descris de potențialul $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$, care depinde numai de

coordonata radială r . V nu depinde de direcția în spațiu după care se găsește electronul - formal, nu depinde de coordonatele unghiulare θ și φ asociate, în sistemul de coordonate sferice, vectorului de poziție $\vec{r}(r, \theta, \varphi)$.

Un potențial de forma $V(r)$ este un *potențial cu simetrie sferică* (suprafețele echipotențiale ale unui astfel de câmp sunt suprafețe sferice cu centrul în origine). Un câmp de acest tip se mai numește *câmp de forțe centrale*.

Se demonstrează că într-un potențial cu simetrie sferică, în afară de conservarea energiei totale E (valabilă în orice sistem fizic), se conservă și momentul cinetic unghiular p (în mărime), regula fiind valabilă pentru orice traiectorie stabilă, indiferent de forma acesteia. O traiectorie dată într-un câmp $V(r)$ este caracterizată, așadar, prin parametri E și $|\vec{p}|$. Din acest motiv, este propusă o relație de cuantificare a momentului cinetic.

Pe baza postulatelor 1-3 și păstrând modelul planetar, se pot calcula *parametrii clasici* asociați unei orbite circulare a electronului în câmpul nucleului.

Parametrii dinamici corespunzători unei orbite date sunt *cuantificați*, valorile lor depind de numărul cuantic n . Notăția acestor parametri respectă convenția generală, conform căreia numărul sau numerele cuantice de care depind parametrii respectivi se scriu ca indici (dreapta jos). În modelul Bohr se notează ca indice numărul cuantic n , singurul care intervine în descrierea sistemului.

Astfel, pentru raza orbitei electronului se găsește relația

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \quad (\text{III.8})$$

iar relația care descrie energia totală a electronului este

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \quad (\text{III.9})$$

Energia E_n a electronului pe o orbită n reprezintă energia stării staționare n a atomului.

Energia totală a electronului are semnul „-”, arătând, conform regulii generale în care forțele de atracție au semnul „-”, iar forțele de respingere semnul „+” (datorită sensului în care acționează, în raport cu sensul vectorului de poziție al unei particule față de cealaltă), că în sistem domină forțele de atracție, care sunt *forțe de legătură*, iar sistemul este *legat*.

Electronul este *legat în atom*, iar energia E dată de relația (III.9) are semnificația unei *energii de legătură* a electronului.

Pentru exprimarea parametrilor asociați unei orbite staționare n se pot utiliza, într-o scriere condensată, mărimi etalon. Prin convenție, acestea se referă la starea $n=1$ a atomului de hidrogen ($Z=1$), care este starea fundamentală a atomului ${}_1\text{H}$.

Raza orbitei devine

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (\text{III.10})$$

unde

$$a_0 = r_1 = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = 0,53 \text{ \AA} \quad (\text{III.11})$$

este *raza primei orbite Bohr a atomului de hidrogen*.

a_0 stabilește ordinul de mărime al dimensiunii atomilor, toți atomii având dimensiuni de ordinul angstromilor (Ångström - Å).

Energia se poate scrie

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} \cdot E_H \quad (\text{III.12})$$

unde

$$E_H = E_1 = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 \hbar^2} = -13,6 \text{ eV} \quad (\text{III.13})$$

este *energia atomului de hidrogen în stare fundamentală*.

Aceasta înseamnă că energia unei stări n a atomului, în modelul Bohr, este

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV} \quad (\text{III.14})$$

III.A.3 Diagrama nivelurilor energetice pentru atomii hidrogenoizi

Modelul atomic Bohr este valabil pentru toți atomii cu un electron. Dintre aceștia fac parte atomul neutru de hidrogen ${}_1\text{H}$, precum și atomi ionizați (ioni) ca ${}_2\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{2+}$, ${}_4\text{Be}^{3+}$..., care au $Z \neq 1$, dar au un singur electron în învelișul lor electronic. Toți aceștia sunt cunoscuți sub denumirea generală de atomi (sau ioni) *hidrogenoizi*, fiind constituiți dintr-un nucleu $+Ze$ și un electron $-e$.

Stările atomului cu un electron sunt determinate de stările unicului electron dintr-un astfel de atom.

Energiile stărilor staționare E_n determină *nivelurile energetice* ale atomului. Denumirea de nivel energetic se asociază valorii constante a energiei unei stări date, precum și convenției de reprezentare a energiilor pe *diagrama nivelurilor energetice*.

Diagrama nivelurilor energetice constă dintr-o axă verticală (axa energiei E), pe care se figurează nivelurile, prin segmente orizontale, plasate în dreptul valorii corespunzătoare a energiei, astfel încât unui nivel n îi corespunde energia E_n .

Diagrama nivelurilor energetice ale atomului hidrogenoid, așa cum rezultă din modelul Bohr, în care energia este dată de relația (III.9) sau (III.14), este reprezentată în Figura III.1. O astfel de diagramă poate fi numită simplu *diagramă energetică*.

Toate nivelurile energetice se găsesc la valori negative ale energiei.

Nivelul cu cea mai joasă energie pe diagrama energetică corespunde stării $n=1$, aceasta având *cea mai mare energie de legătură*. Starea $n=1$ este *starea fundamentală* a atomului, iar nivelul $n=1$ se numește *nivel fundamental*.

Toate celelalte stări, cu $n > 1$, se află la valori mai mari ale energiei (pe scala valorilor negative) și se numesc *stări excitate* ale atomului. Nivelurile corespunzătoare sunt *niveluri excitate*.

Nivelurile energetice se apropie din ce în ce mai mult unele de altele, odată cu creșterea numărului cuantic n (datorită dependenței $E_n \propto \frac{1}{n^2}$).

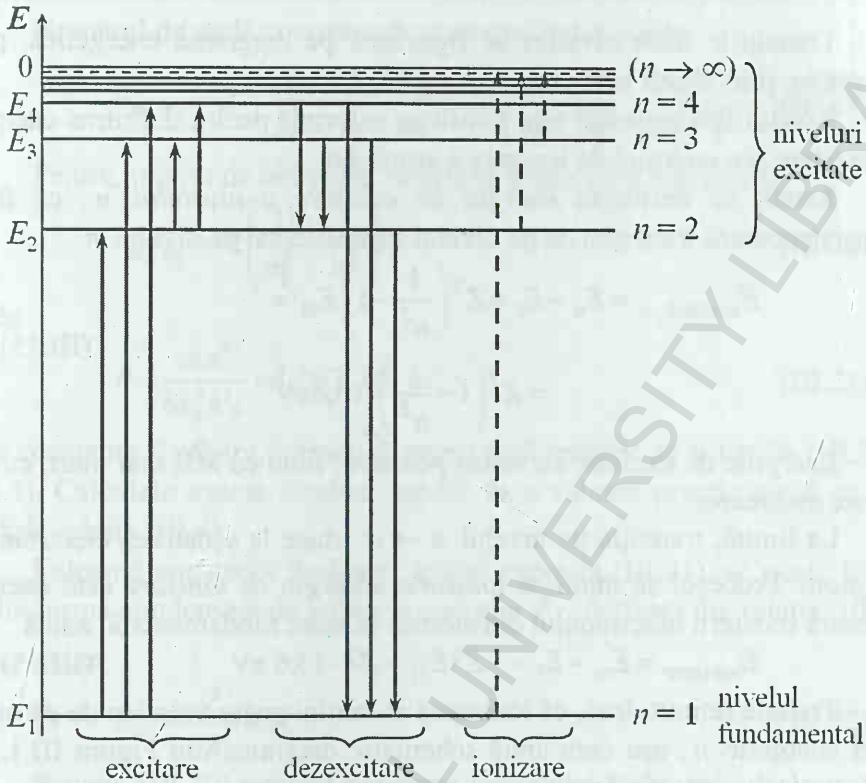


Figura III.1

Diagrama nivelurilor energetice ale atomului hidrogenoid

Pentru $n_2 > n_1$, energia $E_{n_2} > E_{n_1}$, iar $|E_{n_2}| < |E_{n_1}|$, adică *energia de legătură scade odată cu creșterea numărului cuantic n* .

La limită, starea atomului devine $n \rightarrow \infty$, iar energia $E_n \rightarrow 0$, ceea ce înseamnă că electronul nu mai este legat în atom și devine *liber*.

Trecerea atomului de pe un nivel energetic pe altul este numită *tranziție*. Tranziția atomului de pe un nivel n_1 pe un nivel $n_2 > n_1$ se numește *excitare*. Prin excitare, atomul trece într-o stare de energie mai ridicată, iar procesul are loc prin absorbție de energie. Tranziția de pe un nivel n_1 pe un nivel $n_2 < n_1$ se numește *dezexcitare*. Prin dezexcitare, atomul trece într-o stare de energie mai coborâtă, iar procesul are loc cu emisie de energie.

Tranzițiile între niveluri se figurează pe diagrama energetică, prin convenție, prin săgeți verticale.

Nivelul fundamental este folosit ca referință pentru definirea energiei de excitare și a energiei de ionizare a atomului.

Astfel, se definește *energia de excitare a nivelului n* , ca fiind energia necesară tranziției de pe nivelul fundamental pe nivelul n

$$\begin{aligned} E_{\text{excitare}, n} &= E_n - E_1 = Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - 1 \right) E_H = \\ &= Z^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \cdot 13,6 \text{ eV} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Energiile de excitare au valori pozitive, fiind cu atât mai mari, cu cât n este mai mare.

La limită, tranziția pe nivelul $n \rightarrow \infty$ duce la scoaterea electronului din atom. Procesul se numește *ionizare*. *Energia de ionizare* este energia necesară scoaterii electronului din atomul în stare fundamentală, adică

$$E_{\text{ionizare}} = E_{\infty} - E_1 = -Z^2 E_H = Z^2 \cdot 13,6 \text{ eV} \quad (\text{III.16})$$

Trebuie reținut, însă, că ionizarea atomului poate avea loc de pe orice nivel energetic n , așa cum arată schematic diagrama din Figura III.1, pe care sunt figurate tranziții care conduc la excitarea, dezexcitarea sau ionizarea atomului.

Procese de excitare și dezexcitare ale atomilor pot avea loc prin diverse mecanisme, unul dintre cele mai întâlnite fiind emisia și absorbția de fotoni, în care fotonul emis sau absorbit are o energie egală cu diferența de energie dintre stările tranziției respective.

În această descriere, frecvențele fotonilor emiși sau absorbiți ν_{n_1, n_2} la tranziția între două niveluri $n_1 \rightarrow n_2$ rezultă din conservarea energiei

$$h\nu_{n_1, n_2} = |E_{n_2} - E_{n_1}| \quad (\text{III.17})$$

Dacă $E_{n_1} > E_{n_2}$ (dezexcitare), are loc emisie de fotoni și rezultă

$$h\nu_{n_1, n_2} = E_{n_1} - E_{n_2} = Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) E_H \quad (\text{III.18})$$

Numărul de undă corespunzător acestei radiații este

$$\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{E_H}{hc} = Z^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \quad (\text{III.19})$$

Pentru atomul de hidrogen, relația se poate scrie sub forma

$$\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (\text{III.20})$$

unde

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (\text{III.21})$$

este constanta Rydberg, introdusă prima dată empiric în ecuațiile (III.2) și (III.5). Calculele exacte conduc, așadar, la o valoare practic egală cu cea dată de relația (III.4).

Folosind constanta Rydberg, având expresia (III.21), se poate folosi o altă formă condensată de scriere a energiei E_n , derivată din relația (III.9), care devine

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} hcR \quad (\text{III.22})$$

Ecuația (III.20) permite validarea modelului Bohr, prin determinarea seriilor spectrale ale atomului de hidrogen și calcularea constantei Rydberg.

O serie spectrală grupează liniile spectrale emise la dezexcitarea atomului de pe toate nivelurile superioare pe un nivel n dat. În relația (III.20), tipul seriei este dat, așadar, de n_2 (nivelul inferior), iar $n_1 = n_2 + 1, n_2 + 2, n_2 + 3 \dots$ (nivelurile superioare), ceea ce este în acord cu ecuațiile (III.4).

III.B Lucrare de laborator. Aplicații

Determinarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale emise în vizibil de atomul de hidrogen H și ionul de heliu He^+ . Calcularea constantei Rydberg

În această lucrare se urmărește punerea în evidență a liniilor spectrale emise de către atomi hidrogenoizi, în domeniul vizibil al spectrului electromagnetic, stabilirea lungimilor de undă ale acestora și aplicarea unor noțiuni teoretice ale modelului atomic Bohr, legate de descrierea seriilor spectrale ale hidrogenoizilor. Se verifică, astfel, relații cantitative deduse pe baza modelului, prin calcularea constantei Rydberg.

III.B.1 Dispozitiv experimental

Dispozitivul experimental cuprinde, conform schemei de principiu din Figura III.2:

- spectroscop cu prismă, într-un montaj cu trei brațe, ce vizualizează întreg spectrul vizibil al radiației; pe unul dintre brațe este montat un colimator cu fantă de lărgime reglabilă, ce este iluminată cu sursa de radiație analizată, pe al doilea braț este montată o scală pentru etalonare (o riglă gradată), iar pe al treilea braț este montat un sistem cu ocular pentru observarea imaginii; astfel, prin ocular se pot observa, suprapuse, imaginile fantei și ale scalei,
- lampă spectrală cu mercur, prevăzută cu redresor pentru alimentare la priză,
- tuburi de descărcare cu hidrogen și heliu (gaze spectral pure), prevăzute cu sursă de înaltă tensiune (5 kV) pentru alimentare,
- lampă cu filament pentru iluminarea scalei spectroscopului, prevăzută cu sursă de alimentare 6 V tensiune continuă,
- cameră foto digitală, așezată în dreptul ocularului spectroscopului, cu care se poate face opțional observarea și înregistrarea liniilor emise de sursa de radiație analizată.

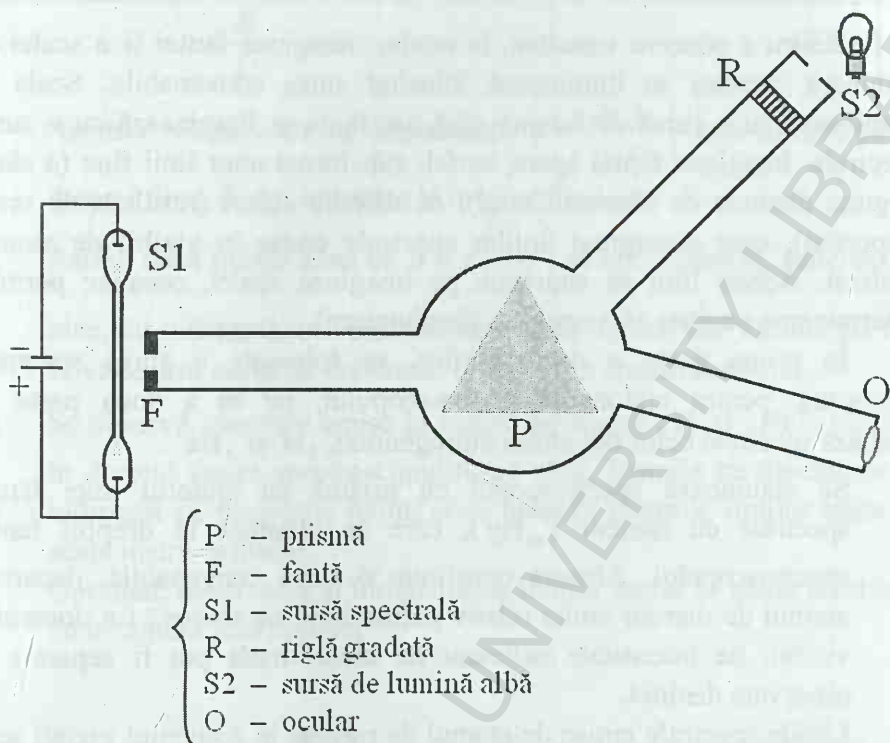


Figura III.2

Schemă de principiu a dispozitivului experimental pentru studiul spectrelor din domeniul vizibil ale atomilor

III.B.2 Mod de lucru, măsurători și calcule

Pentru obținerea în condiții de laborator a unor linii spectrale, se utilizează lămpi cu descărcare în gaze, care funcționează la tensiuni de lucru în domeniul kilovoltilor (10^3 V) și curenți de descărcare de ordinul miliamperilor (10^{-3} A). Acestea sunt surse spectrale, ce emit linii ale atomilor gazului din lampă, iar spectroscopul permite, pe de o parte, separarea liniilor spectrale, iar, pe de altă parte, determinarea lungimilor de undă ale acestora, prin etalonare cu ajutorul unui spectru cunoscut.

LUCRAREA III

Pentru a observa simultan, în ocular, imaginea fantei și a scalei de etalonare, acestea se iluminează folosind surse convenabile. Scala se iluminează cu o sursă de lumină albă, iar fanta se iluminează cu o sursă spectrală. Imaginea fantei apare, astfel, sub forma unor linii fine (a căror lărgime depinde de lățimea fantei), de diferite culori (rezultate în urma dispersiei), care corespund liniilor spectrale emise în vizibil de atomul analizat. Aceste linii se suprapun pe imaginea scalei, ceea ce permite determinarea poziției d a acestora (în diviziuni).

În prima parte a măsurătorilor, se folosește o sursă spectrală cunoscută, pentru etalonarea spectroscopului, iar în a doua parte se studiază spectrele celor doi atomi hidrogenoizi, ${}_1\text{H}$ și ${}_2\text{He}^+$.

- a) Se etalonează spectroscopul cu prismă cu ajutorul unei lămpi spectrale cu mercur (${}_{80}\text{Hg}$), care se plasează în dreptul fantei spectroscopului. Aceasta constituie o sursă convenabilă, deoarece atomul de mercur emite relativ puține linii, ce acoperă tot domeniul vizibil, de intensitate suficient de mare, încât pot fi separate și observate distinct.

Liniile spectrale emise de atomul de mercur în domeniul vizibil sunt prezentate în Tabelul III.1.

Pentru a stabili corelația între liniile observate cu spectroscopul și cele din tabel, se apreciază, cu ochiul, culoarea liniilor și intensitatea relativă a acestora.

- b) Se citesc pozițiile d ale liniilor atomului ${}_{80}\text{Hg}$ pe scala spectroscopului (rigla gradată) și se trasează graficul de etalonare $d = f(\lambda)$, care acoperă întreg domeniul vizibil.
- c) Se verifică atribuirea corectă a lungimilor de undă, din Tabelul III.1, pentru liniile observate ale atomului de mercur, prin fitarea curbei $d = f(\lambda)$ cu o dependență polinomială, conform relației generale care descrie curba de dispersie a unei prisme optice (relația Cauchy)

$$d = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{III.23})$$

unde A , B și C sunt coeficienți (constante).

Pentru simplitate, se poate lucra și în aproximația de ordinul întâi, unde

$$d = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (\text{III.24})$$

Această relație arată că dependența $d = f\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ este liniară, panta dreptei fiind B , iar ordonata la origine fiind A .

Astfel, dacă fitarea arată că $d = f\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ se aproximează, suficient de bine, cu o dreaptă, se confirmă atribuirea liniilor din Tabelul III.1 și se validează curba de etalonare $d = f(\lambda)$ a spectroscopului.

- d) Se observă spectrele emise în vizibil de atomii ${}_1\text{H}$ și ${}_2\text{He}^+$, plasând în dreptul fantei spectroscopului, pe rând, lămpile cu descărcare în hidrogen și, respectiv, heliu, și se notează pozițiile liniilor citite pe scala instrumentului.

Opțional, observarea și înregistrarea liniilor emise se poate efectua și cu o cameră foto digitală.

Tabel III.1 Liniile spectrale emise de atomul de mercur în domeniul vizibil

Culoare	Intensitate relativă	λ (nm)
Roșu	50	709
Roșu	125	691
Roșu-portocaliu	15	623
Portocaliu	15	612
Portocaliu	15	606
Galben	1000	579
Galben	1000	577
Verde	2000	546
Verde-albastru	50	496
Albastru-verde	150	492
Albastru-indigo	530	436
Violet	150	408
Violet	150	405

LUCRAREA III

- e) Se determină, folosind curba de etalonare, lungimile de undă λ ale liniilor observate.
- f) Se analizează lungimile de undă ale liniilor spectrale observate, în vizibil, pentru cei doi atomi hidrogenoizi ${}_1\text{H}$ și ${}_2\text{He}^+$ și se discută asemănările și diferențele care apar.
- g) Se calculează constanta Rydberg, aplicând relația (III.20), scrisă sub forma generală

$$\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (\text{III.25})$$

care descrie seriile spectrale emise de atomii hidrogenoizi, unde Z este numărul atomic al atomului respectiv.

Se obține valoarea constantei R pentru liniile atomului de hidrogen ${}_1\text{H}$ și, respectiv, ionului de heliu ${}_2\text{He}^+$, observate experimental, și se calculează, pentru fiecare set de date, o valoare medie $\bar{R}$.

Se discută rezultatul obținut.

- h) Se aplică o a doua metodă pentru determinarea constantei R , din datele obținute pentru atomul de hidrogen ${}_1\text{H}$, folosind reprezentarea grafică a dependenței

$$\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = f \left(\frac{1}{n_1^2} \right) \quad (\text{III.26})$$

Ținând seama de definiția seriei spectrale, conform căreia numărul cuantic n_2 este constant pentru o serie dată, rezultă că parametrul $\frac{1}{n_2^2}$ din ecuația (III.25) este constant, iar numărul de undă $\tilde{\nu}_{n_1, n_2}$ depinde liniar de parametrul $\frac{1}{n_1^2}$. Relația (III.25), scrisă pentru atomul ${}_1\text{H}$, pentru claritate, sub forma

$$\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = f \left(\frac{1}{n_1^2} \right) = R \frac{1}{n_2^2} - R \frac{1}{n_1^2} \quad (\text{III.27})$$

reprezintă ecuația unei drepte, de pantă negativă. Panta dreptei este chiar constanta Rydberg R , iar ordonata la origine este $R \frac{1}{n_2^2}$.

Prin fitarea liniară a dependenței $\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = f\left(\frac{1}{n_1^2}\right)$, se poate determina,

așadar, constanta R , și din panta dreptei, și din ordonata la origine.

- i) Se discută valorile obținute pentru constanta R prin cele două metode.
- j) Se discută sursele de erori care intervin pe parcursul determinărilor experimentale și se estimează erorile de măsură, în funcție de poziția liniilor spectrale în intervalul vizibil.

♦ Relația de dispersie Cauchy are, de fapt, expresia

$$n_r(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

și descrie modul în care indicele de refracție în domeniul vizibil n_r variază cu lungimea de undă a radiației. n_0 este indicele de refracție static (valoarea reală a indicelui de refracție sau valoarea n_0 din seria polinomială), iar A și B sunt coeficienți de fitare.

Datorită modului în care se face observarea liniilor spectrale cu ajutorul spectroscopului, relația Cauchy poate fi aplicată, în cazul de față, sub forma (III.22), unde d este poziția liniilor pe rigla gradată.

- ♦ Pentru a înlocui valorile numerelor cuantice n_1 și n_2 în relația (III.24), se ține seama de regula generală privind tranzițiile asociate unei serii spectrale ($n_1 = n_2 + 1, n_2 + 2 \dots$) și de faptul că ${}_1\text{H}$ emite în vizibil patru linii spectrale care fac parte din seria Balmer ($n_2 = 2$), iar ${}_2\text{He}^+$ emite seria Pickering ($n_2 = 4$), care are cinci linii spectrale în domeniul vizibil, dintre care două foarte apropiate ca valori ale lungimii de undă de linii emise de atomul de hidrogen.

MODELE ATOMICE

MODELAREA PE CALCULATOR A DENSITĂȚII DE PROBABILITATE PENTRU ORBITALII ATOMULUI DE HIDROGEN

IV.A Elemente de teorie

Descrierea atomilor și a moleculelor, în formalismul mecanicii cuantice, începe cu studiul celui mai simplu sistem atomic, atomul cu un electron. Acesta poate fi considerat cel mai important sistem atomic, nu numai pentru că, istoric, atomul de hidrogen a fost primul sistem pentru care a fost aplicată și verificată teoria lui Schrödinger, care a demonstrat validitatea și necesitatea descrierii cuantice a sistemelor atomice, dar și pentru că teoria Schrödinger pentru atomul cu un electron constituie baza descrierii atomilor cu mai mulți electroni și, de asemenea, a nucleelor și moleculelor.

IV.A.1 Funcția de undă și ecuația Schrödinger

Formularea dată de Schrödinger mecanicii cuantice ondulatorii are la bază înlocuirea ecuațiilor clasice de mișcare printr-o *ecuație de undă*, în care intervine *funcția de undă* de Broglie a particulei sau a sistemului de particule. Funcțiile de undă de Broglie Ψ ale particulelor satisfac ecuația de undă și pot fi determinate prin rezolvarea acesteia.

Sensul fizic al funcției de undă este stabilit printr-o interpretare statistică, care arată că probabilitatea ca particula, având funcția de undă $\Psi(\vec{r}, t)$, să se afle în elementul de volum $d\tau$, în vecinătatea punctului de vector de poziție $\vec{r}$, la momentul t , este

$$dP(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau \quad (\text{IV.1})$$

Mărimea

$$\frac{dP(\vec{r}, t)}{d\tau} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (\text{IV.2})$$

are semnificația unei *densități de probabilitate*.

Funcția de undă Ψ nu permite, așadar, determinarea poziției particulei, ci doar a probabilității cu care particula se găsește într-o anumită regiune dintr-un sistem fizic, la un moment dat.

Ecuția Schrödinger este *ecuația energiei* în mecanica cuantică, având forma generală

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{IV.3})$$

unde $\hat{H}$ este operator energie totală (hamiltonian), iar E energia totală.

Folosind corespondența între mărimile fizice și operatorii asociați, iar energia fiind suma dintre energia cinetică și energia potențială, ecuația Schrödinger (independentă de timp) pentru o particulă devine

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{IV.4})$$

unde $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ este operator energie cinetică al particulei de masă m , $V(\vec{r})$ este energia potențială în câmpul de forțe în care se deplasează particula, $\psi(\vec{r})$ funcția de undă a particulei, iar E energia totală a acesteia.

În unele condiții la limită, ecuația Schrödinger poate fi rezolvată numai pentru anumite valori ale energiei E . Aceste valori se numesc *valori proprii*, iar funcțiile de undă, găsite ca soluții pentru aceste valori, se numesc *funcții proprii*.

Valorile proprii E sunt energiile stărilor staționare, iar funcțiile proprii ψ sunt funcțiile de undă ale sistemului în acele stări.

Soluțiile ecuației Schrödinger depind de un ansamblu de numere cuantice, al căror număr este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului descris.

În cazul cel mai general, al mișcării în spațiu, soluția ecuației de undă pentru o particulă depinde de *trei numere cuantice*.

- ♦ Ecuația Schrödinger demonstrează, printr-un formalism riguros și consecvent, cuantificarea energiei stărilor staționare ale unui sistem cuantic.
- ♦ Funcțiile de undă ψ îndeplinesc anumite condiții matematice. Între altele, din soluțiile ecuației Schrödinger se pot construi, prin combinații liniare, noi funcții de undă, care satisfac, de asemenea, ecuația Schrödinger.
- ♦ Funcțiile de undă trebuie să respecte sensul fizic al descrierii, fiind funcții normate.

IV.A.2 Funcții și valori proprii ale atomului cu un electron

Problema atomului cu un electron este o problemă de mișcare a unui electron, având masa m și sarcina $-e$, în câmpul creat de un nucleu de sarcină $+Ze$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (\text{IV.5})$$

În model se poate considera că nucleul, care are masa mult mai mare decât a electronului, este fix.

Pentru descrierea atomului se alege un sistem de coordonate sferice (r, θ, φ) , conform reprezentării din Figura IV.1, unde nucleul se află în origine (pe figură este reprezentat și un reper cartezian drept).

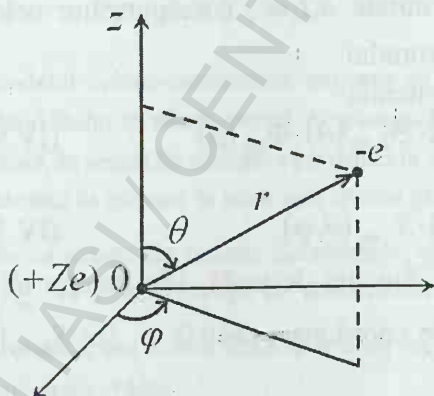


Figura IV.1
Mișcarea unui electron în câmpul unui nucleu, într-un sistem de coordonate sferice

Poziția electronului este definită prin vectorul de poziție $\vec{r}(r, \theta, \varphi)$. Coordonata radială r descrie distanța la care se află electronul față de nucleu, iar cele două coordonate unghiulare, θ și φ , descriu direcția după care se găsește electronul, în raport cu o axă de referință z . θ este unghiul format de direcția după care se găsește electronul cu axa z , iar φ este unghiul format de proiecția direcției după care se găsește electronul, cu o axă de referință din planul perpendicular pe axa z .

Ecuția Schrödinger, care descrie electronul în mișcare în câmpul nucleului, are forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{IV.6})$$

sau

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{IV.7})$$

unde cele trei coordonate care definesc poziția electronului în raport cu nucleul iau valori în intervalele

$$r \in (0, \infty), \quad \theta \in [0, \pi], \quad \varphi \in [0, 2\pi] \quad (\text{IV.8})$$

Ecuția (IV.7) se rezolvă analitic prin separarea variabilelor, obținându-se *soluții exacte*.

Funcțiile proprii astfel determinate depind, în acord cu formalismul cuantic, de trei numere cuantice, notate n, l, m_l , corespunzător celor trei grade de libertate ale mișcării electronului.

Funcțiile de undă au forma generală

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (\text{IV.9})$$

sau

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot S_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (\text{IV.10})$$

unde $R_{n,l}(r)$ este partea radială a funcției de undă, sau *funcția de undă radială*, care descrie dependența de coordonata radială r , iar $S_{l,m_l}(\theta, \varphi)$, dată de

$$S_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (\text{IV.11})$$

este partea unghiulară a funcției de undă, sau *funcția de undă unghiulară*, care descrie dependența de coordonatele unghiulare θ și φ .

Valorile celor trei numere cuantice și relațiile dintre acestea rezultă din condițiile matematice impuse soluțiilor ecuației Schrödinger, fiind

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1 \text{ pentru } n \text{ dat} \quad (\text{IV.12})$$

$$m_l = l, l-1, \dots, -l \text{ pentru } l \text{ dat}$$

l ia n valori pentru un n dat, iar m_l ia $2l+1$ valori pentru un l dat.

Valorile numerelor cuantice n și l sunt folosite pentru a nota stările electronului în atom, sub forma

$$n[l] \quad (\text{IV.13})$$

unde primul simbol este un număr, dat de valoarea numărului cuantic n , iar al doilea este o literă, din alfabetul latin, asociată valorii lui l , conform Tabelului IV.1.

Tabel IV.1 Notății spectroscopice ale stărilor electronului în atom, în funcție de valorile numărului cuantic l

Atom	l	0	1	2	3	...
	Notăție	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	...

- ♦ În modelul cuantic-ondulatoriu, noțiunea de *orbită* a electronului în atom, utilizată în modelul Bohr, își pierde sensul. Se păstrează, însă, convențional, noțiunea de *mișcare orbitală*, în sensul de mișcare a particulei în spațiu.

Electronul în mișcare în atom este descris prin intermediul funcțiilor de undă ψ_{n,l,m_l} , găsite ca soluții ale ecuației Schrödinger, și al densităților de probabilitate asociate. ψ_{n,l,m_l} se numesc *funcții de undă orbitale* și descriu starea cuantică orbitală a electronului, sau starea spațială a acestuia, care este desemnată simplu, în limbajul curent, drept *orbital*.

IV.A.3 Distribuția radială și unghiulară a densității de probabilitate a atomului cu un electron

Conform relației (IV.1), care definește sensul fizic al funcției de undă, probabilitatea de a găsi electronul, aflat într-o stare cuantică n, l, m_l , într-un element de volum $d\tau$, în vecinătatea punctului de coordonate (r, θ, φ) , este

$$\begin{aligned} dP_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) &= |\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = \\ &= |R_{n,l}(r) \cdot S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 d\tau \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

Expresia elementului de volum în coordonate sferice este

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega \quad (\text{IV.15})$$

unde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ este elementul de unghi solid, după direcția definită de unghiurile θ și φ .

La gruparea termenilor, rezultă

$$dP_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = \left(R_{n,l}^2(r) r^2 dr \right) \cdot \left(|S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \right) \quad (\text{IV.16})$$

Dacă relația (IV.16) se integrează după coordonatele unghiulare $\theta \in [0, \pi]$ și $\varphi \in [0, 2\pi]$, adică pentru unghiul solid total 4π , se obține distribuția radială a probabilității

$$dP_{n,l}(r) = R_{n,l}^2(r) r^2 dr \quad (\text{IV.17})$$

care descrie probabilitatea cu care electronul se află într-o pătură sferică, în jurul nucleului, cuprinsă între r , $r + dr$.

Funcția

$$\frac{dP_{n,l}(r)}{dr} = R_{n,l}^2(r) r^2 \quad (\text{IV.18})$$

reprezintă densitatea de probabilitate radială (probabilitatea cu care electronul se află într-o pătură sferică de grosime egală cu unitatea, la o distanță r de nucleu).

Reprezentarea grafică a densității de probabilitate, dată de relația (IV.18), în funcție de variabila r , oferă o imagine a probabilității cu care se găsește electronul la diferite distanțe față de nucleu, pentru diferitele stări cuantice desemnate prin numerele cuantice n, l .

Figura IV.2 prezintă, ca exemplu, densitatea de probabilitate radială pentru primele șase stări cuantice ale atomului de hidrogen, în funcție de coordonata radială în unități a_0 (raza primei orbite Bohr).

- ♦ Pentru exprimarea parametrilor asociați unei stări cuantice n se pot utiliza mărimi etalon. Prin convenție, acestea se referă la starea fundamentală ($n=1$) a atomului de hidrogen. Etalonul pentru dimensiunile spațiale este

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,53 \text{ \AA}$$

cunoscută drept *raza primei orbite Bohr a atomului de hidrogen*.

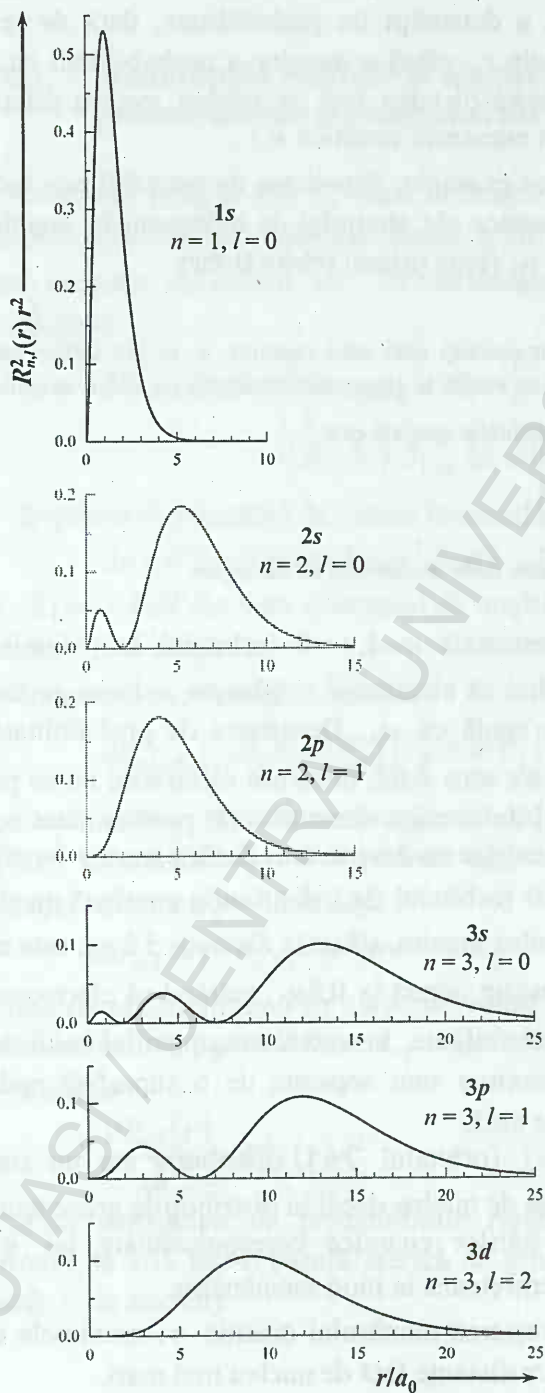
Astfel, în starea fundamentală $n=1, l=0$ (orbitalul $1s$), distribuția are un singur maxim, rezultând că electronul se găsește, cel mai probabil, la o distanță față de nucleu egală cu a_0 . Densitatea de probabilitate se anulează în origine, ceea ce are sens fizic, deoarece electronul nu se poate găsi în nucleu. După punctul de maxim, densitatea de probabilitate scade rapid cu distanța față de nucleu, dar nu devine zero decât pentru $r \rightarrow \infty$.

Pentru starea $n=2, l=0$ (orbitalul $2s$), distribuția are două maxime, dar intensitatea celui de al doilea maxim, situat la distanța $5,2a_0$, este mult mai mare decât a primului maxim, situat la $0,8a_0$, arătând că electronul se găsește, cu cea mai mare probabilitate, în vecinătatea poziției celui de al doilea maxim. Cele două maxime sunt separate de o suprafață nodală, pentru care probabilitatea este nulă.

Pentru starea $n=2, l=1$ (orbitalul $2p$), distribuția are un singur maxim, dar la altă distanță față de nucleu decât în distribuțiile precedente.

Distribuția radială a stărilor cuantice corespunzătoare lui $n=3$ (orbitalii $3s, 3p, 3d$) se interpretează în mod asemănător.

În general, odată cu creșterea numărului cuantic n , maximele cele mai intense se deplasează către distanțe față de nucleu mai mari.

**Figura IV.2**

Densitatea de probabilitate radială a stărilor 1s, 2s, 2p, 3s, 3p și 3d ale atomului de hidrogen, în funcție de r/a_0

Dacă relația (IV.16) se integrează după coordonata radială $r \in (0, \infty)$, adică pentru toate distanțele posibile ale electronului față de nucleu, se obține *distribuția unghiulară a probabilității*

$$dP_{l,m_l}(\theta, \varphi) = |S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (\text{IV.19})$$

care descrie *probabilitatea cu care electronul se află în elementul de unghi solid $d\Omega$, după direcția definită de unghiurile θ și φ (la orice distanță față de nucleu).*

Funcția

$$\frac{dP_{l,m_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = |S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \quad (\text{IV.20})$$

reprezintă *densitatea de probabilitate unghiulară* (probabilitatea cu care electronul se află în unitatea de unghi solid, după direcția definită de unghiurile θ și φ).

Datorită formei funcției $\Phi_{m_l}(\varphi)$ din partea unghiulară a funcției de undă, dată de relația (IV.11), se poate arăta că

$$|\Phi_{m_l}|^2 = \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l} = \text{constant} \quad (\text{IV.21})$$

De aici, rezultă că densitatea de probabilitate unghiulară nu depinde de unghiul φ , ci numai de unghiul θ , adică

$$\frac{dP_{l,m_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dP_{l,m_l}(\theta)}{d\Omega} \quad (\text{IV.22})$$

Factorul care determină mărimea densității de probabilitate este

$$\frac{dP_{l,m_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} \propto |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 \quad (\text{IV.23})$$

Acesta este un rezultat important, care demonstrează că *distribuția de probabilitate unghiulară are simetrie de rotație în raport cu axa z* .

Distribuția unghiulară depinde numai de unghiul față de axa z , fiind aceeași în orice plan care conține axa z .

Pentru a ilustra explicit particularitățile de simetrie ale densității de probabilitate unghiulară ale diferitelor stări l, m_l , se folosesc diagrame polare. Figura IV.3 descrie principiul după care se construiește o astfel de diagramă.

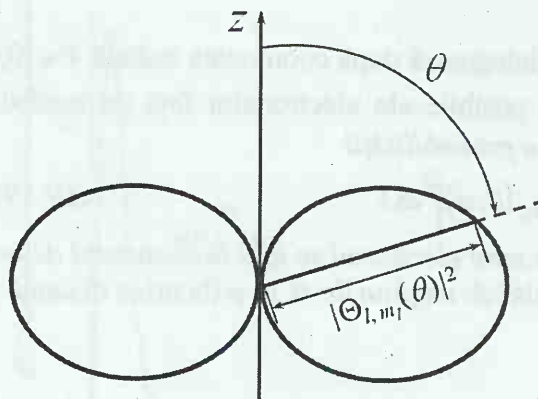


Figura IV.3

Diagrama polară pentru reprezentarea dependenței unghiulare a densității de probabilitate

Originea diagramei se află în punctul $r=0$ (nucleul), iar unghiul θ se măsoară în raport cu axa z . În convenția de reprezentare polară, pe razele vectoriale, trasate din origine, sub unghiurile θ corespunzătoare, se delimitează segmente proporționale cu valoarea factorului $|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2$, iar extremitățile tuturor segmentelor se unesc printr-o curbă continuă. Pentru a avea, apoi, o reprezentare în spațiu, trebuie imaginată rotația completă (cu unghiul 2π) a diagramei polare în jurul axei z .

Figura IV.4 conține exemple ale unor astfel de reprezentări.

Pentru orbitalii s ($l=0, m_l=0$)

$$|\Theta_{0,0}(\theta)|^2 = \text{constant} \quad (\text{IV.24})$$

astfel încât densitatea de probabilitate are simetrie sferică, fiind aceeași pentru orice direcție din spațiu.

În schimb, pentru orbitalii p ($l=1, m_l=0, \pm 1$)

$$|\Theta_{1,0}(\theta)|^2 \propto \cos^2 \theta, \quad |\Theta_{1,\pm 1}(\theta)|^2 \propto \sin^2 \theta \quad (\text{IV.25})$$

iar distribuțiile unghiulare arată că există o direcție determinată în spațiu pentru care densitatea de probabilitate are valoare maximă.

Astfel de diagrame pot fi trasate pentru orice orbitali, fiind valabile și pentru atomii cu mai mulți electroni. Pentru sensul fizic al problemei, însă, interesează numai diagramele orbitalilor din atomii cunoscuți, cuprinși în tabelul periodic al elementelor, adică orbitalii s , p , d și f .

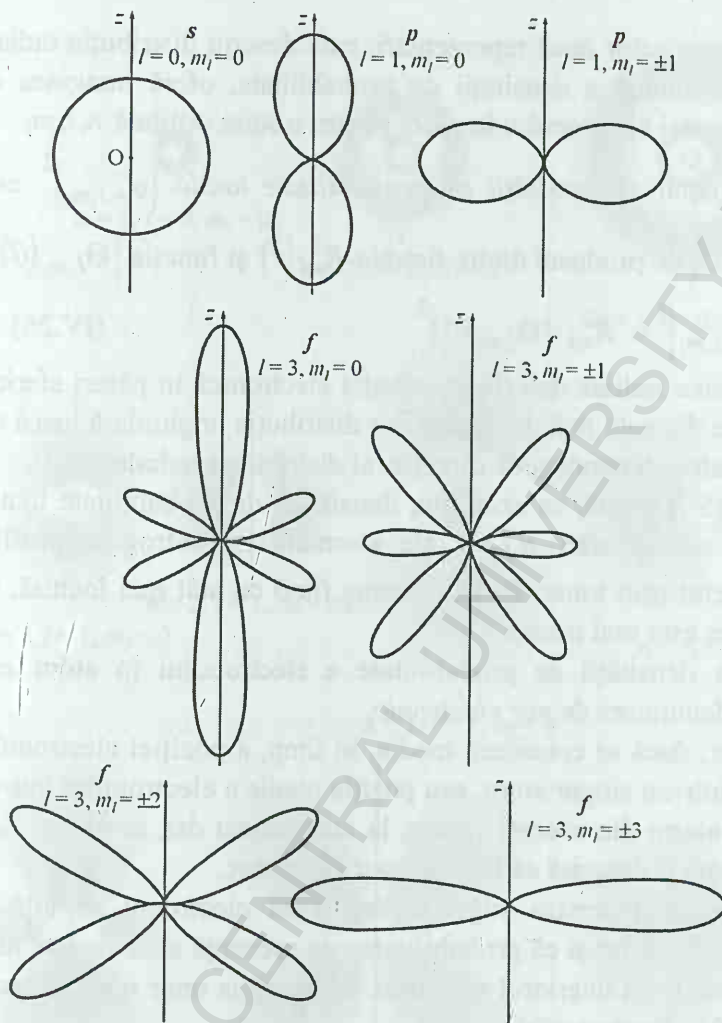


Figura IV.4
Distribuția
unghiulară a
orbitalilor s ,
 p și f

De exemplu, distribuția orbitalilor f ($l=3, m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) este mai complicată, însă arată că există direcții determinate în spațiu, pentru care densitatea de probabilitate este semnificativă. Planul în care extinderea distribuției este maximă se deplasează de la axa z pentru $m_l=0$, la planul perpendicular pe z pentru $m_l=\pm 3$.

Suprapunerea celor două reprezentări, care descriu distribuția radială și distribuția unghiulară a densității de probabilitate, oferă imaginea de ansamblu a prezenței electronului în atom pentru o stare orbitală n, l, m_l .

Profilul spațial al *densității de probabilitate totale* $|\psi_{n,l,m_l}|^2$ este determinat, atunci, de produsul dintre funcția $R_{n,l}^2(r)$ și funcția $|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2$

$$|\psi_{n,l,m_l}|^2 \propto R_{n,l}^2 \cdot |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 \quad (\text{IV.26})$$

Probabilitatea radială descrie distribuția electronică în pături sferice, situate la diferite distanțe față de nucleu, iar distribuția unghiulară joacă rol de factor modulator, dependent de direcție, al distribuției radiale.

Figura IV.5 prezintă, ca exemplu, densitatea de probabilitate totală, pentru primele câteva stări n, l, m_l ale atomului de hidrogen (profilul spațial este sugerat prin tonuri de gri, nuanța fiind cu atât mai închisă, cu cât probabilitatea este mai mare).

Distribuția densității de probabilitate a electronului în atom este întâlnită și sub denumirea de *nor electronic*.

Într-adevăr, dacă se consideră media, în timp, a poziției electronului față de nucleu, într-un singur atom, sau poziția medie a electronului într-un număr mare de atomi din aceeași specie, la un moment dat, se ajunge la o imagine care poate fi descrisă ca fiind un nor electronic.

Acest termen ilustrează sugestiv faptul că electronul se află în continuă mișcare în atom și că probabilitatea de prezență a sa nu este nulă pentru niciun punct din interiorul atomului, cu excepția unor regiuni foarte restrânse, specifice fiecărei stări.

Desigur, fiecare stare are o distribuție caracteristică a densității de probabilitate, electronul găsindu-se cu probabilitate mai mare, sau chiar mult mai mare, în anumite regiuni din volumul atomului, față de altele.

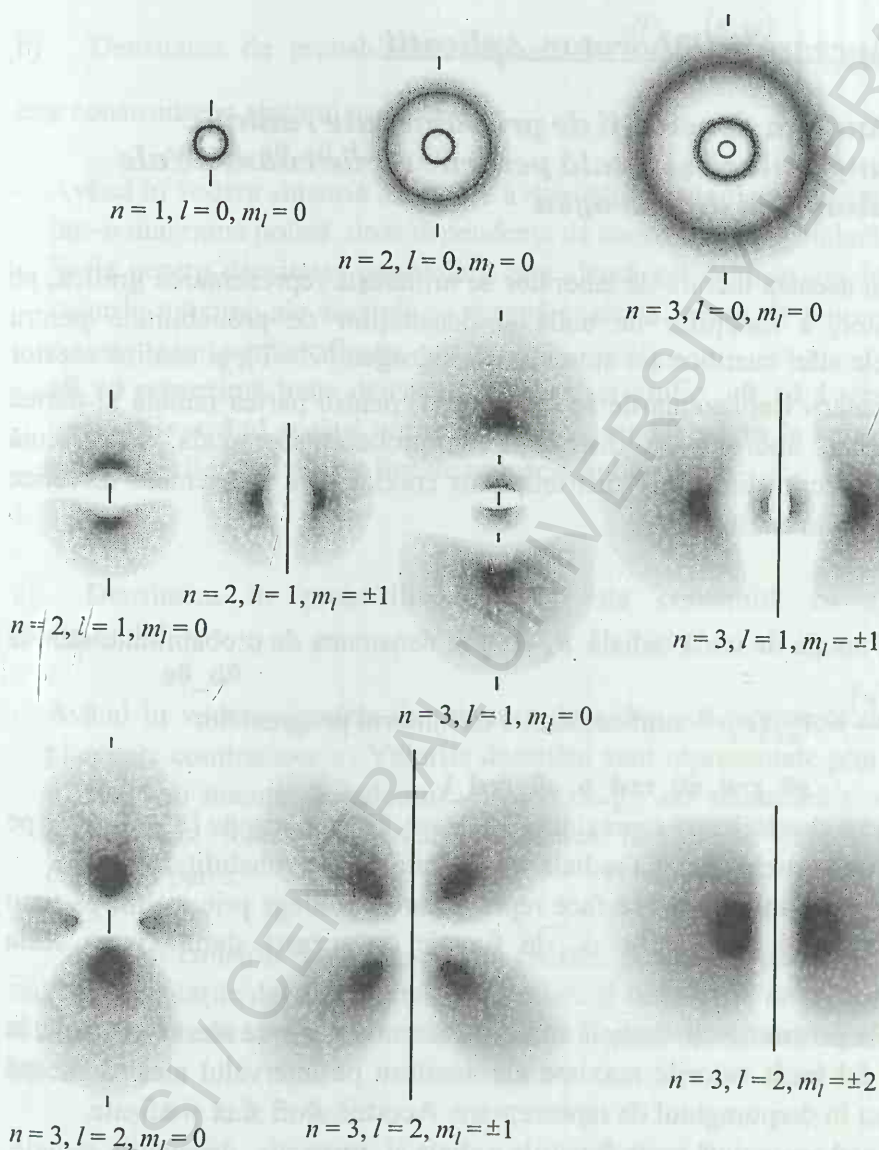


Figura IV.5

Densitatea de probabilitate totală
pentru atomul de hidrogen

IV.B *Lucrare de laborator. Aplicații*

Analiza densității de probabilitate radială, unghiulară și totală pentru stările cuantice ale atomului de hidrogen

În această lucrare de laborator se urmărește reprezentarea grafică, pe calculator, a funcțiilor de undă și densităților de probabilitate pentru diferitele stări cuantice ale atomului de hidrogen ($Z=1$), și analiza acestor reprezentări. Reprezentările se fac separat, pentru partea radială și partea unghiulară, apoi pentru distribuția de probabilitate totală. Se discută caracteristicile diferitelor distribuții, în corelație cu elementele teoretice prezentate în acest referat.

a) Funcția de undă radială $R_{n,l}(r)$ și densitatea de probabilitate radială

$\frac{dP_{n,l}(r)}{dr} = R_{n,l}^2(r)r^2$ sunt construite cu ajutorul programelor

a0_rrd, a0_rrd_n, a0_rrd_l

- Pe axa absciselor se reprezintă distanța r față de origine (nucleu), iar pe axa ordonatelor funcția radială sau densitatea de probabilitate radială.
- Distanța până la care se face reprezentarea se alege prin stabilirea unui multiplu al razei Bohr a_0 , în funcție de aceasta stabilindu-se scala pentru r .
- Scala pentru funcția radială sau densitatea radială este aleasă automat, în așa fel încât valorile maxime ale acestora pe intervalul ales să încapă exact în dreptunghiul de reprezentare. Aceste valori sunt și afișate.
- **a0_rrd** reprezintă toate funcțiile radiale și, respectiv, densitățile radiale, pe același grafic, **a0_rrd_n** reprezintă funcțiile și densitățile având același număr cuantic n , iar **a0_rrd_l** le construiește separat pe fiecare, pentru fiecare număr cuantic l .

b) Densitatea de probabilitate unghiulară $\frac{dP_{l,m_l}(\theta,\varphi)}{d\Omega} = |S_{l,m_l}(\theta,\varphi)|^2$

este construită cu ajutorul programelor

a0_sd, a0_sd_l, a0_sd_m

- Având în vedere simetria de rotație a densității unghiulare, se reprezintă, într-o diagramă polară, doar dependența de coordonata unghiulară θ .
- Scala pentru densitatea unghiulară este aleasă automat, în așa fel încât valorile maxime ale acesteia să încapă exact în cercul de reprezentare. Aceste valori sunt și afișate.
- **a0_sd** reprezintă toate densitățile pe același grafic, **a0_sd_l** reprezintă densitățile având același număr cuantic l , iar **a0_sd_m** le construiește separat pe fiecare, pentru fiecare număr cuantic m_l .

c) Densitatea de probabilitate totală este construită cu ajutorul programului

a0_d0

- Având în vedere simetria de rotație a densității, se reprezintă doar un plan care conține axa z . Valorile densității sunt reprezentate prin tonuri de gri (sau nuanțe de culoare). Un ton de gri nu semnifică o aceeași densitate în toate reprezentările, scalarea făcându-se pentru fiecare orbital în parte.

Se pot construi funcțiile se undă radiale, densitățile de probabilitate radiale, densitățile de probabilitate unghiulare și densitățile de probabilitate totale pentru toate stările cu numărul cuantic n până la valoarea maximă 6, adică

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

STRUCTURA FINĂ A NIVELURILOR ENERGETICE ȘI A LINIILOR SPECTRALE

STUDIUL STRUCTURII FINE A LINIILOR SPECTRALE EMISE DE ATOMUL DE SODIU (Na)

V.A Elemente de teorie

V.A.1 Spectrele atomilor cu mai mulți electroni

Spectrele atomilor rezultă în urma tranzițiilor radiative ale electronilor între nivelurile energetice. Astfel, la tranziția radiativă între două niveluri, de energie E' și, respectiv, E'' , este emis sau absorbit un foton având frecvența

$$\nu = \frac{|E'' - E'|}{h} \quad (V.1)$$

După cum tranziția conduce la excitarea ($E'' > E'$), sau dezexcitarea ($E'' < E'$) atomului, are loc absorbția sau emisia radiației (fotonilor).

Energiile nivelurilor E fiind cuantificate, frecvențele fotonilor emiși sau absorbiți ν pot lua un ansamblu discret de valori, constituind, astfel, *liniile spectrale*.

Spectrele atomilor sunt, așadar, *spectre de linii*, situate în domeniul ultraviolet-vizibil (UV-VIS).

Tranzițiile radiative au loc conform regulilor de selecție pentru numerele cuantice ale nivelurilor respective, iar liniile spectrale se grupează în serii spectrale.

O *serie spectrală* cuprinde ansamblul de linii spectrale emise în urma tuturor tranzițiilor permise, de pe niveluri de energie mai înaltă, pe un nivel dat.

În emisia spectrelor optice ale atomilor (spectrele din domeniul vizibil), rolul esențial îl au electronii de valență, situați pe subpătura exterioară a atomului, ceilalți electroni formând în atom pături complete, care prezintă o distribuție sferică a sarcinii electronice. Acești electroni de valență, cu rol în obținerea spectrelor optice, pot fi întâlniți în literatură și sub denumirea de electroni optici.

Studiul atomilor complecși (atomii cu mai mulți electroni) reprezintă o problemă care necesită calcule complicate. Există totuși un grup de atomi cu mai mulți electroni, ale căror proprietăți spectrale se pot explica, într-o primă aproximație, prin analogie cu atomii hidrogenoizi. Este vorba despre atomii metalelor alcaline Li, Na, K, Rb, Cs, care se găsesc în prima grupă din tabelul periodic al elementelor.

V.A.2 Modelul electronului de valență

Determinările experimentale arată că spectrele atomilor metalelor alcaline cuprind serii spectrale, foarte asemănătoare cu seriile spectrale ale atomului de hidrogen. Termenii spectrali pentru hidrogen sunt de forma

$$T_n = \frac{R}{n^2} \quad (\text{V.2})$$

iar seriile spectrale sunt descrise prin

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (\text{V.3})$$

unde $\tilde{\nu}$ este numărul de undă, R este constanta lui Rydberg

$$R = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (\text{V.4})$$

iar n' și n'' sunt numerele cuantice principale ale nivelurilor între care are loc tranziția.

Seriile spectrale ale atomilor metalelor alcaline pot fi reprezentate asemănător, cu termeni spectrali de forma

$$T_n = \frac{R}{(n + \Delta)^2} \quad (\text{V.5})$$

unde Δ este o corecție subunitară, caracteristică elementului care emite seria spectrală.

Din tabelul periodic, se observă că metalele alcaline se situează imediat după gazele inerte (Li după He, Na după Ne etc.).

Aceasta înseamnă că atomii neutri ai metalelor alcaline au un electron în plus, în învelișul electronic, față de atomii gazelor inerte care îi preced în tabelul periodic.

Cele două tipuri de atomi au proprietăți foarte diferite. Atomii gazelor inerte se caracterizează printr-o remarcabilă stabilitate, în timp de atomii metalelor alcaline se ionizează, dimpotrivă, foarte ușor. De exemplu, energia de ionizare este 5,37 eV pentru Li, față de 24,45 eV pentru He, sau 5,12 eV pentru Na, față de 21,48 eV pentru Ne etc.

Pe baza acestor considerente, se propune un model, numit *modelul electronului de valență*.

Fie un metal alcalin oarecare, cu Z electroni. Se consideră că $Z-1$ electroni constituie o structură electronică stabilă de gaz nobil, iar ultimul electron este slab legat în atom. Cei $Z-1$ electroni interiori, având sarcina $-(Z-1)e$, împreună cu nucleul de sarcină $+Ze$, constituie, atunci, un „nucleu efectiv” de sarcină $+e$, în câmpul căruia se mișcă ultimul electron, slab legat, numit electron de valență. În această aproximație, se obține un sistem format dintr-un nucleu de sarcină $+e$ și un electron $-e$, adică un sistem analog atomului de hidrogen.

Între cele două sisteme atomice există însă o serie de diferențe. Nucleul atomului de hidrogen este rigid și punctiform (dimensiune $\sim 10^{-15}$ m), în timp ce „nucleul efectiv” este un sistem deformabil, cu dimensiunea de ordinul de mărime al distanței electron - nucleu ($\sim 10^{-10}$ m). De aceea, câmpul creat de acest nucleu este descris printr-o expresie în care, pe lângă termenul de tip coulombian (aproximația de ordin zero, valabilă pentru hidrogenoizi), dat de

$$V(r) = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (V.6)$$

sunt introduși termeni de corecție.

Rezolvarea ecuației Schrödinger, care descrie mișcarea electronului de valență în câmpul creat de nucleul efectiv, permite determinarea energiei stărilor staționare.

Energia are o expresie asemănătoare celei din cazul atomilor hidrogenoizi, scriindu-se sub forma

$$E_{n,l} = -\frac{Z^{*2}}{n^2} h c R \quad (V.7)$$

Parametrul Z^* este numit *sarcină efectivă* și se poate scrie ca

$$Z^* = Z - \sigma_{n,l} \quad (V.8)$$

unde $\sigma_{n,l}$ este *constantă de ecranare*, un parametru care depinde de două numere cuantice, n și l .

Trebuie precizat că Z^* este, de fapt, un număr atomic efectiv, dar se folosește termenul de sarcină efectivă, fiind direct legat de sensul fizic al modelului. Riguros, Z^* reprezintă sarcina efectivă, iar relația (V.8) descrie ecranarea sarcinii nucleului de către cei $Z - 1$ electroni interiori.

Prin corecția introdusă, energia stărilor staționare depinde și de numărul cuantic orbital l , spre deosebire de nivelurile energetice ale atomului de hidrogen, unde energia depinde numai de numărul cuantic principal n . Aceasta explică numărul mai mare de niveluri energetice și de termeni spectrali la atomii complecși, în comparație cu atomii hidrogenoizi.

V.A.3 Structura fină a nivelurilor energetice și a liniilor spectrale

Observații spectroscopice arată că liniile spectrale ale atomilor prezintă o structură de multiplu, cunoscută sub denumirea de structură fină. Structura fină a nivelurilor energetice și a liniilor spectrale este determinată de interacțiunea spin-orbită și de variația masei electronului cu viteza de mișcare în câmpul nucleului. Într-o primă aproximație, cei doi factori pot fi luați în considerare separat și conduc la doi termeni de corecție în expresia energiei stărilor staționare ale atomului.

Însă problema mișcării electronului în câmp de forțe centrale se rezolvă în mod riguros cu ajutorul ecuației lui Dirac, care este o ecuație de undă relativistă. Această ecuație ține seama atât de variația relativistă a masei electronului cu viteza, cât și de existența spinului și interacțiunea sa cu momentul cinetic orbital.

În cazul atomului de hidrogen și al ionilor hidrogenoizi, rezolvarea ecuației lui Dirac conduce la următoarea formulă pentru termenii spectrali

$$T_{n,j} = R \frac{Z^2}{n^2} + \alpha^2 R \frac{Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (\text{V.9})$$

unde α este constanta de structură fină, adimensională

$$\alpha^2 \approx 10^{-5} \quad (\text{V.10})$$

iar j numărul cuantic intern.

Relația (V.9) poate fi generalizată pentru atomii metalelor alcaline, descriși prin modelul electronului de valență, sub forma

$$T_{n,j} = R \frac{Z^{*2}}{n^2} + \alpha^2 R \frac{Z^{*4}}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (\text{V.11})$$

În cazul atomilor cu un singur electron de valență

$$j = \left| l \pm s \right| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right| \quad (\text{V.12})$$

de unde rezultă că un nivel energetic este constituit din două subniveluri de structură fină, corespunzătoare celor două valori ale lui j date de relația (V.12).

Nivelul S constituie o excepție, având $l=0$, încât j ia numai valoarea $1/2$. Nivelul S are structură de singlet, iar nivelurile $P, D, F \dots$ au structură de dublet.

Separarea între cele două subniveluri de structură fină ale unui nivel caracterizat de un număr cuantic l , sau așa-numita despicare de structură fină, este descrisă de relația

$$\delta E_{l+1/2, l-1/2} = E_{l+1/2} - E_{l-1/2} = \alpha^2 hcR \frac{Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} \quad (\text{V.13})$$

Se observă că despicarea dubleților δE scade atât cu creșterea lui n , cât și a lui l , însă crește foarte rapid cu creșterea lui Z .

Cea mai mare despicare are loc pentru nivelurile P cele mai profunde (apropiate de nucleu) ale unui atom.

Ținând seama de despicarea nivelurilor energetice și de regulile de selecție

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{V.14})$$

se poate explica structura fină a liniilor spectrale din spectrele atomilor.

V.A.4 Seriile spectrale ale atomilor metalelor alcaline

În spectrele emise de atomii metalelor alcaline au fost puse în evidență experimental patru tipuri de serii spectrale, rezultate în urma tranzițiilor

• seria principală	$n'P \rightarrow n''S, \quad n' \geq n''$	
• seria difuză	$n'D \rightarrow n''P, \quad n' \geq n''$	
• seria fină	$n'S \rightarrow n''P, \quad n' > n''$	(V.15)
• seria fundamentală	$n'F \rightarrow n''D, \quad n' > n''$	

(seria Bergman)

Structura nivelurilor și tranzițiile care au loc între nivelurile energetice ale atomilor sunt reprezentate în diagrame standardizate, numite diagrame Grotrian.

Figura V.1 prezintă diagrama Grotrian a atomului de sodiu (fără detalii de structură fină, din cauza complexității unei astfel de reprezentări).

Starea fundamentală a atomului de sodiu este starea $3S$. Celelalte stări, de energie mai ridicată, figurate pe diagramă, sunt stări excitate.

Dezexcitarea unui atom de pe prima stare excitată pe starea fundamentală se numește *tranziție de rezonanță*, iar linia spectrală emisă se numește *linie de rezonanță*.

Aceasta este cea mai intensă linie din spectrul unui atom, fiind emisă în urma tranziției de pe cel mai populat nivel excitat (se cunoaște că numărul fotonilor emiși este proporțional cu populația nivelului de pe care se face tranziția).

În cazul atomului de sodiu, linia de rezonanță este emisă la tranziția $3P \rightarrow 3S$ și este vorba de linia galbenă, care aparține seriei principale, având lungimea de undă $\lambda = 589 \text{ nm}$.

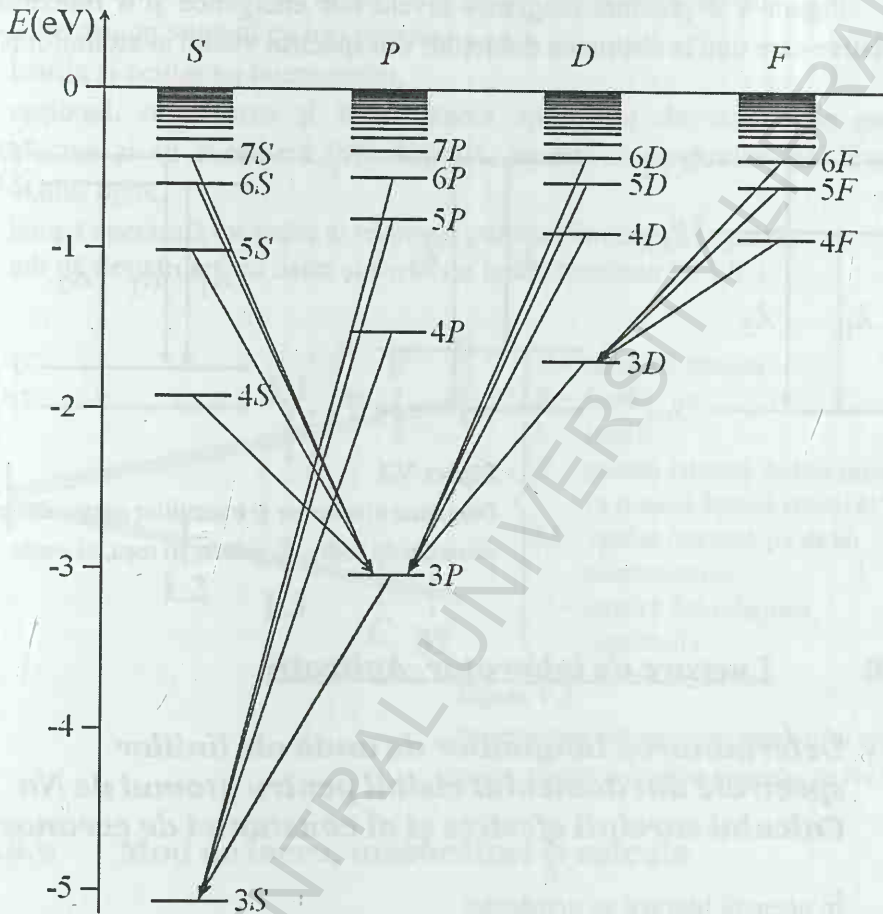


Figura V.1

Diagrama Grotrian a atomului de sodiu (Na)

În afară de aceasta, în spectrul vizibil al atomului de sodiu se mai observă o linie roșie, emisă la tranziția $5S \rightarrow 3P$, cu $\lambda = 616 \text{ nm}$, aparținând seriei fine, precum și o linie verde, emisă la tranziția $4D \rightarrow 3P$, cu $\lambda = 568 \text{ nm}$, care aparține seriei difuze. Datorită structurii de dublet a nivelurilor excitate P și D , aceste linii sunt la rândul lor dublete, care se pot observa experimental cu aparate spectrale de rezoluție ridicată. În cazul seriei difuze se vorbește de fapt despre dublete compuse, deoarece una dintre liniile dubletului este, la rândul ei, dublet.

LUCRAREA V

Figura V.2 prezintă diagrama nivelurilor energetice și a tranzițiilor radiative care duc la obținerea dubleților din spectrul vizibil al atomului Na.

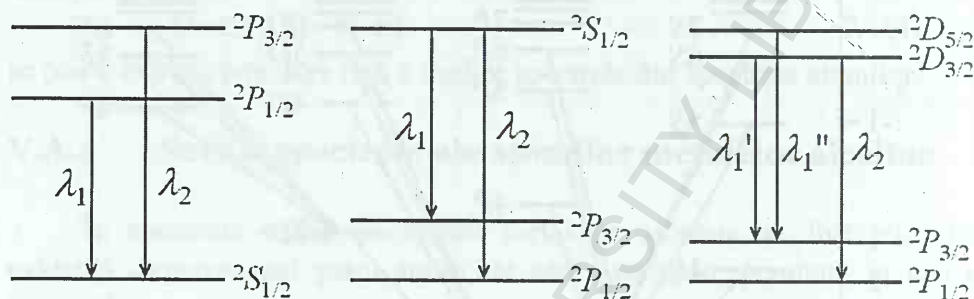


Figura V.2

Diagrama nivelurilor și tranzițiilor pentru dubleții atomului de sodiu: a) galben, b) roșu, c) verde

V.B Lucrare de laborator. Aplicații

Determinarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale din domeniul vizibil pentru atomul de Na
Calculul sarcinii efective și al constantei de ecranare

În această lucrare se urmăresc:

- obținerea experimentală a spectrului de emisie în vizibil al atomului Na,
- determinarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale observate și identificarea seriilor spectrale din care fac parte,
- determinarea despicării de structură fină a liniilor spectrale,
- calcularea sarcinii efective Z^* și a constantei de ecranare $\sigma_{n,l}$ pentru dubleții observați.

V.B.1 Dispozitiv experimental

Figura V.3 prezintă o schemă a montajului optic utilizat. Dispozitivul experimental cuprinde:

- bancuri optice, montate astfel încât permit deplasarea laterală,
- spectroscop versatil cu trei prisme,
- lentile și ocular cu micrometru,
- opțional, observarea și înregistrarea spectrului de emisie se poate efectua și cu o cameră foto digitală, așezată după ocular, pe direcția axului optic,
- lampă spectrală cu sodiu și redresor pentru alimentare la priză,
- tub de descărcare cu neon și sursă de înaltă tensiune (5 kV).

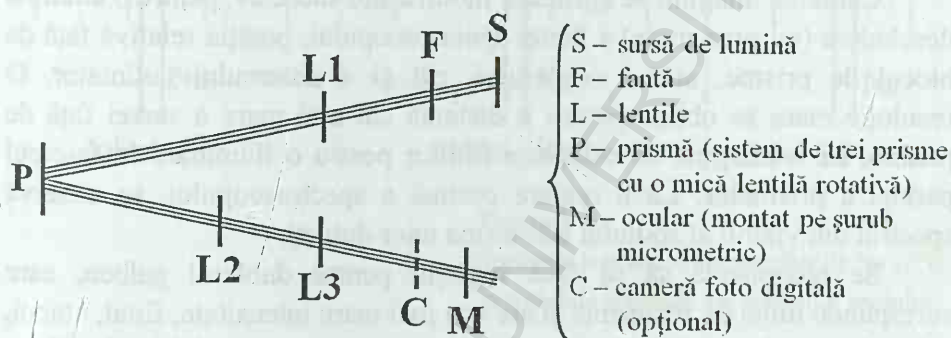


Figura V.3

Reprezentare schematică a montajului optic pentru studiul dubleților atomului de Na

V.B.2 Mod de lucru, măsurători și calcule

Lungimile de undă ale celor trei linii spectrale emise de atomul de sodiu în domeniul vizibil se determină cu ajutorul spectroscopului, care se etalonează folosind un spectru cunoscut. Pentru etalonare se folosește o descărcare cu neon, neonul fiind convenabil în cazul de față, deoarece emite suficiente linii spectrale în cele trei regiuni de interes din vizibil (galbenă, roșie și verde).

Spectroscopul utilizat în lucrare are o dispersie foarte ridicată, ce permite observarea despicării foarte fine a dubleților (despicarea liniilor spectrale este $< 1 \text{ nm}$). Din cauza dispersiei mari a aparatului, însă, cei trei dubleți nu se pot observa simultan în câmpul vizual al ocularului.

Observarea acestora se face separat, prin deplasarea laterală a bancului optic, până se obține în ocular imaginea fiecărui dublet în parte.

Se verifică întâi dacă elementele spectroscopului sunt în poziție corespunzătoare de lucru (aliniat) și se așază lampa cu vapori de sodiu în fața fantei spectroscopului. După câteva minute de la alimentarea lămpii, interval necesar pentru ca lampa să intre în regim normal de funcționare, se reglează spectroscopul pentru a obține o imagine clară și intensă a liniilor spectrale ale sodiului.

Calitatea imaginii se ajustează modificând succesiv, pentru o anumită deschidere (nu prea mare) a fantei spectroscopului, poziția relativă față de blocul de prisme, atât a ocularului, cât și a sistemului colimator. O rezoluție mare se obține pentru o distanță cât mai mare a sursei față de prisme, iar o imagine de calitate a liniilor pentru o iluminare în fascicul paralel a prismelor. La o reglare optimă a spectroscopului, se observă spectrul din vizibil al sodiului sub forma unor dubleți.

Se recomandă să se facă reglajul pentru dubletul galben, care corespunde liniei de rezonanță și are cea mai mare intensitate, fiind, atunci, cel mai ușor observabil. Dacă reglajul este corect pentru dubletul galben, pot fi observați, apoi, la deplasarea laterală a bancului optic, și ceilalți doi dubleți.

Pentru etalonarea spectroscopului și efectuarea măsurătorilor, spectrul neonului trebuie suprapus peste spectrul sodiului, astfel încât dubleții sodiului să se observe simultan cu liniile neonului. Pentru aceasta, tubul cu neon se plasează între lampa cu sodiu și fanta spectroscopului.

Măsurătorile necesită atenție deosebită, deoarece spectrul de emisie al neonului este complex, iar etalonarea spectroscopului se face numai în regiunile corespunzătoare dubleților sodiului. Pentru aceasta, se reperează, cu ajutorul firelor reticulare ale ocularului, liniile neonului din aceste regiuni, conform schemei din Figura V.4.

Se citesc pe micrometru, sau pe imaginea înregistrată cu camera foto digitală și analizată cu ajutorul unui program pentru analiză și prelucrare grafică, pozițiile d ale liniilor observate, pentru fiecare din cele trei regiuni.

Se trasează trei grafice de etalonare $d = f(\lambda)$, care acoperă domeniile spectrale din jurul dubleților sodiului.

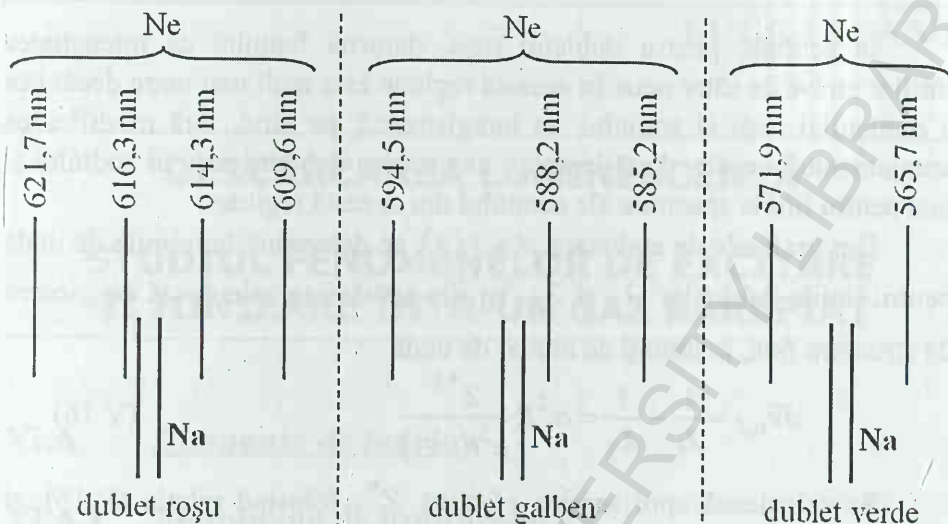


Figura V.4

Spectrele suprapuse ale atomilor de Na și Ne, în regiunile spectrale ale dubleților sodiului

Atunci când citirea se face cu ajutorul micrometrului, poziționarea în spectru a liniilor, atât pentru sodiu, cât și pentru neon, se face la o singură cursă și strict în același sens de înaintare a șurubului micrometric, pentru a înlătura erorile de măsură introduse de histerezisul mecanic al șurubului micrometric.

Acest lucru este relativ simplu pentru dubletul galben al sodiului, care se observă simultan și cu intensitate comparabilă cu liniile galbene ale neonului. Pentru ceilalți dubleți, unde intensitățile de emisie ale celor doi atomi sunt foarte diferite, sunt necesare reglaje suplimentare. Astfel, pentru dubletul roșu se introduc alternativ cele două lămpi în fața fantei spectroscopului, având ca referință una din liniile dubletului, iar pentru dubletul verde este necesară lărgirea fantei, deoarece liniile neonului în acea regiune sunt foarte slabe.

Dacă etalonarea se efectuează cu ajutorul camerei foto digitale, este posibil să se înregistreze imagini în care se observă simultan dubleții sodiului și liniile neonului, atât pentru dubletul galben cât și pentru cel verde.

În schimb, pentru dubletul roșu, datorită faptului că intensitatea liniilor emise de către neon în această regiune este mult mai mare decât cea a dubletului roșu al sodiului, se înregistrează, pe rând, fără modificarea aranjamentului optic, două imagini, una pentru dubletul roșu al sodiului și una pentru liniile spectrale ale neonului din această regiune.

Din graficele de etalonare $d = f(\lambda)$ se determină lungimile de undă pentru liniile dubleților λ_1 și λ_2 , iar din acestea se calculează despicarea de structură fină, în unități de număr de undă

$$\delta\tilde{\nu}_{n,l} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = \alpha^2 R \frac{Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} \quad (\text{V.16})$$

Se calculează apoi sarcina efectivă Z^* , folosind relația (V.16), și constanta de ecranare $\sigma_{n,l}$, folosind relația (V.8).

Valorile numerelor cuantice n și l se înlocuiesc ținând seama de seriile din care fac parte dubletii observați și de diagrama din Figura V.2.

Se ține seama, de asemenea, de faptul că despicarea nivelului D este mică în raport cu cea a nivelului P .

Se discută valorile obținute pentru cei trei dubleți, ținând seama de rezultate prezentate în modelul general al atomilor cu mai mulți electroni.

- ◆ Rezultatele modelului atomilor cu mai mulți electroni, elaborat pe baza teoriei lui Hartree, privind energia totală a electronului în atomii cu mai mulți electroni, permite stabilirea unor reguli, aproximative, dar utile, cu privire la valoarea sarcinii efective Z_n pentru o pătură n a atomului. Astfel, pentru ultima pătură a unui atom se poate considera, cu o aproximație suficient de bună, că sarcina efectivă este

$$Z_n \approx n$$

DESCĂRCAREA LUMINESCENTĂ

STUDIUL FENOMENELOR DE EXCITARE ȘI IONIZARE ÎNTR-UN GAZ RAREFIAT

VI.A Elemente de teorie

VI.A.1 Fenomene de luminescență

Luminescența reprezintă proprietatea unor substanțe de a emite radiații luminoase, care nu sunt de natură termică.

Fenomenele de luminescență pot fi rezultatul unor procese diverse de conversie a energiei. Astfel, energia radiației luminoase emise de sistemul observat poate proveni din conversia energiei mecanice (triboluminescență datorată forțelor de frecare), energiei electrice (electroluminescență datorată acțiunii unui câmp electric), energiei chimice (chemiluminescență rezultată în urma unei reacții chimice), energiei radiațiilor ionizante (radioluminescență), sau chiar a energiei unei radiații din domeniul vizibil al spectrului electromagnetic (fotoluminescență).

Electroluminescența în atmosferă rarefiată poate fi determinată de o descărcare electrică autonomă.

La aplicarea unei tensiuni în intervalul gazos dintre doi electrozi de forme drepte, dacă tensiunea depășește o anumită valoare limită, se stabilește o descărcare electrică. Descărcarea electrică reprezintă trecerea curentului electric printr-un gaz, datorită purtătorilor de sarcină electrică formați prin procese de ionizare.

O descărcare electrică este un ansamblu complex de particule încărcate (ioni pozitivi, ioni negativi, electroni), particule neutre (excitate sau nu) și fotoni (radiație electromagnetică).

VI.A.2 Trecerea curentului electric prin gaze rarefiate. Descărcarea electrică autonomă

Orice gaz este un izolator perfect dacă nu conține purtători de sarcină electrică (ioni și electroni).

Aerul atmosferic conține întotdeauna, însă, un anumit număr de ioni și electroni, datorită acțiunii unor factori de ionizare permanenți, cum sunt radiația cosmică, radioactivitatea Pământului sau prezența unor elemente radioactive din atmosferă. Dar acest număr este foarte mic.

Astfel, conductivitatea electrică a atmosferei în vecinătatea pământului este de ordinul $10^{-16} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, în timp ce, de exemplu, pentru cupru aceasta este de ordinul $10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$.

Se consideră un tub din sticlă vidat, în care sunt montați doi electrozi, alimentați la o sursă de înaltă tensiune în curent continuu, în care se introduce gazul de lucru, conform reprezentării schematice din Figura VI.1.

În tub există întotdeauna un număr diferit de zero de purtători de sarcini electrice, care sunt accelerați la aplicarea unei diferențe de potențial între cei doi electrozi.

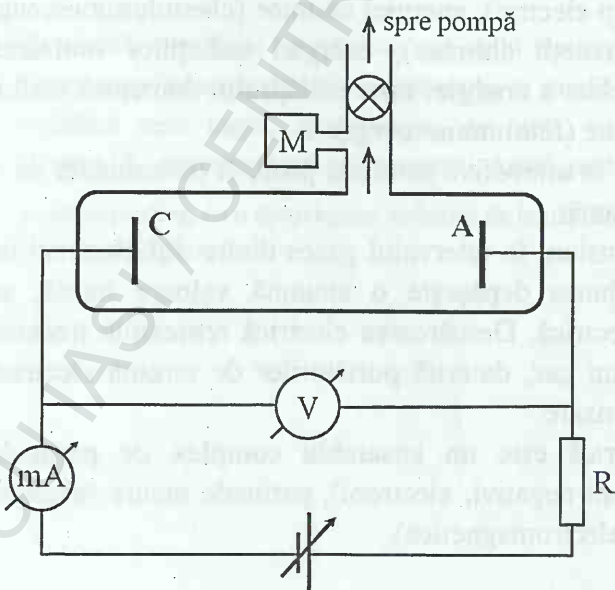


Figura VI.1
Dispozitiv experimental
pentru producerea
descărcării luminescente

Se consideră o particulă încărcată, de exemplu un electron, prezent în tub datorită cauzelor naturale enumerate mai sus. La aplicarea unei diferențe de potențial, electronul se deplasează către anod și este accelerat sub acțiunea câmpului electric dintre electrozi.

Energia cinetică E_{cin} a electronului accelerat în câmp depinde de tensiunea catod - anod aplicată și de distanța parcursă în câmp, fiind descrisă, pentru un câmp electric uniform, prin relația

$$E_{\text{cin}} = e\vec{\mathcal{E}} d \quad (\text{VI.1})$$

unde e este sarcina electrică a electronului, $\vec{\mathcal{E}}$ intensitatea câmpului electric și d distanța parcursă după direcția câmpului.

Electronul, în deplasare, ciocnește atomii și/sau moleculele de gaz din tub, iar interacțiunile care au loc depind de energia cinetică a acestuia. Procesele de ciocnire (interacțiune) sunt de două feluri: procese elastice și procese inelastice.

În *procesele elastice*, energia cinetică totală se conservă, astfel încât energia internă a participanților la ciocnire nu se modifică în urma interacțiunii

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = 0 \quad (\text{VI.2})$$

În astfel de procese are loc de obicei numai o redistribuire a energiei cinetice între participanții la ciocnire.

În *procesele inelastice*, o parte din energia cinetică se transformă în energie internă (potențială) și, în consecință, energia internă a cel puțin unuia din participanții la ciocnire se modifică, astfel încât

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} \neq 0 \quad (\text{VI.3})$$

Principalele procese inelastice care au loc la ciocnirea electronilor cu atomii unui gaz sunt *excitarea* și *ionizarea*, iar în cazul moleculelor se adaugă și *disocierea*.

După cum se cunoaște, sistemele atomice (atomi, molecule, ioni) își pot modifica energia internă numai prin absorbția sau emisia unor cantități discrete de energie, corespunzătoare tranziției între stările staționare ale sistemului atomic respectiv. Energia minimă care poate fi absorbită de un sistem atomic, cu modificarea energiei interne a acestuia, corespunde tranziției de pe nivelul fundamental pe primul nivel excitat. Această tranziție se mai numește tranziție de rezonanță.

Astfel, dacă electronii incidenți au energii cinetice mai mici decât cea mai mică energie de excitare a atomilor gazului țintă, au loc numai ciocniri elastice. Atunci când energia electronilor depășește această valoare critică, ciocnirile devin inelastice și conduc la excitări ale atomilor gazului, întâi pe primul nivel excitat, apoi, pe măsură ce energia disponibilă la ciocnire (energia cinetică a electronului incident) crește, pe niveluri energetice de energie din ce în ce mai mare.

Majoritatea stărilor excitate ale atomilor au timp de viață foarte scurt (de ordinul 10^{-8} s), astfel încât atomii excitați se dezexcită rapid, cu emisie de fotoni (radiație electromagnetică).

La creșterea în continuare a energiei cinetice a electronilor incidenți, se atinge la un moment dat valoarea corespunzătoare ionizării atomilor. Prin ionizare se produc perechi ion pozitiv - electron, ceea ce conduce la creșterea numărului de purtători de sarcină din tub. Electronii sunt dirijați spre anod, iar ionii pozitivi spre catod.

Desigur, discuția de mai sus este valabilă și în cazul ciocnirilor electronilor cu molecule, pentru care se adaugă și procesul de disociere. Prin disociere, moleculele se separă în constituenții lor atomici, care, la rândul lor, pot fi excitați și/sau ionizați.

- ♦ Ionizarea este un proces de primă importanță în fizica descărcărilor în gaze, fiind procesul prin care se face trecerea de la un gaz neutru la un mediu gazos capabil de conducție electrică.

Astfel, odată cu creșterea diferenței de potențial între electrozi, numărul de purtători de sarcină continuă să crească. La un moment dat, în tub se amorsează și alte tipuri de procese (ciocniri între diversele particule și ciocniri cu pereții), apar acumulări de sarcină (regiuni de sarcină spațială) și are loc o redistribuire a câmpului electric în spațiul dintre electrozi.

Pentru o anumită valoare a tensiunii aplicate între electrozi, numită **tensiune de străpungere** (sau tensiune de aprindere) U_s , în spațiul dintre electrozi se stabilește o descărcare electrică, ceea ce înseamnă că gazul din tub devine conductor.

În anumite regimuri de funcționare, descărcările electrice în gaze sunt însoțite și de fenomene luminoase, datorate emisiei de radiație, în urma dezexcitării atomilor sau moleculelor, în regiunea vizibilă a spectrului electromagnetic.

O descărcare ce emite radiație în domeniul vizibil se numește **descărcare luminescentă**.

VI.A.3 Curbele Paschen

Condiția de aprindere a unei descărcări electrice este determinată, așadar, de energia disponibilă pentru diferitele procese elementare (ciocniri între particule).

Calitativ, se poate spune că este necesar ca electronii incidenti să acumuleze, pe parcursul unui drum liber mediu (distanța medie parcursă de o particulă pentru a întâlni o altă particulă și a avea loc o ciocnire), o energie cinetică suficientă pentru a produce procesele inelastice, în principal ionizarea, care conduc la aprinderea descărcării.

În ipoteza unui câmp electric uniform (în momentul aplicării tensiunii între cei doi electrozi), tensiunea de străpungere U_s respectă așa-numita lege a lui Paschen

$$U_s = f(pd) \quad (\text{VI.4})$$

unde p este presiunea gazului, iar d distanța dintre anod și catod.

Diagramele $U_s(pd)$ se numesc *curbe Paschen*. Acestea au, de obicei, aceeași formă generală. U_s scade întâi foarte abrupt cu creșterea produsului pd , are o valoare minimă $U_{s\min}$ corespunzătoare unui $(pd)_{\text{optim}}$, după care U_s crește, mai mult sau mai puțin liniar, odată cu creșterea pd , în funcție de natura gazului și de materialul electrozilor.

Forma curbelor Paschen are o explicație fizică, având la bază faptul că, în general, produsul pd este proporțional cu numărul total de sisteme atomice (atomi, molecule) din spațiul dintre electrozi.

Când valoarea pd este mică, numărul de atomi sau molecule este mic, iar atunci și numărul de ciocniri în spațiul catod - anod este mic. Ionizările fiind rare, odată cu scăderea pd sunt necesare tensiuni din ce în ce mai mari pentru aprindere, adică U_s crește la diminuarea pd .

Pe de altă parte, la valori pd mari, între electrozi sunt foarte multe particule, iar drumul liber mediu este mic. Drumul liber mediu scade cu creșterea produsului pd , astfel încât sunt necesare, din nou, diferențe de potențial din ce în ce mai mari, pentru ca un electron să capete o energie suficientă ionizării pe un drum liber mediu din ce în ce mai scurt.

Din competiția celor două mecanisme, rezultă o valoare $(pd)_{\text{optim}}$, pentru care potențialul de străpungere este minim $U_{s\text{min}}$.

Aici trebuie notat, desigur, că, în practică, valoarea produsului pd poate fi modificată prin modificarea presiunii p , pentru o distanță între electrozi constantă, sau prin modificarea distanței d , la o valoare constantă a presiunii în tub.

VI.A.4 Descărcarea luminescentă în gaz rarefiat

Dacă se aplică o tensiune electrică înaltă (aproximativ 600 V) între electrozii montați într-un tub cu lungimea de peste 10 cm, în care se află gaz rarefiat la o presiune de câțiva mm Hg (câțiva Torr), se poate observa apariția unei descărcări luminescente.

Forma caracteristică a descărcării luminescente cuprinde o serie de structuri luminoase, cele principale fiind, de la catod către anod, lumina catodică, lumina negativă, coloana pozitivă și lumina anodică. Lumina catodică și lumina anodică sunt de grosimi foarte reduse în comparație cu lumina negativă și coloana pozitivă.

Aplicarea unui câmp magnetic slab poate devia traiectoriile particulelor încărcate electric, conducând la noi fenomene luminescente, urmate, de exemplu, de stratificarea coloanei pozitive.

Culorile caracteristice ale descărcării luminescente, în diferite gaze, sunt prezentate în Tabelul VI.1, dar trebuie reținut că acestea sunt valabile numai pentru gaze de o puritate ridicată.

Tabel VI.1 Culori caracteristice într-o descărcare luminescentă în gaze pure

Gazul	Lumina catodică	Lumina negativă	Coloana pozitivă
hidrogen	roșu-brun	albastru deschis	roz
azot	roz	albastru	roșu
oxigen	roșu	alb-gălbui	galben-roz
aer	roz	roz-albăstrui	violet
heliu	roșu	verde	roșu-violet
neon	galben	portocaliu	roșu-portocaliu
argon	roz	albastru întunecat	roșu întunecat

VI.B Lucrare de laborator. Aplicații

Observații calitative asupra unei descărcări luminescente. Studiul dependenței U_s (pd) pentru diferite gaze de lucru

În această lucrare de laborator se urmărește stabilirea condițiilor de aprindere a unei descărcări luminescente, în funcție de parametrii presiune, distanță între electrozi și natura gazului de lucru. În cadrul aplicației, se fac observații calitative asupra descărcării, corelate cu elementele teoretice simple prezentate în prima parte a acestui referat.

VI.B.1 Dispozitiv experimental

Conform reprezentării schematice din Figura VI.1, descărcarea se produce într-un tub din sticlă, de formă cilindrică, ce este conectat la o pompă de vid, pentru realizarea unor condiții de presiune scăzută și pentru a permite obținerea descărcării în curent continuu.

LUCRAREA VI

La unul din capetele tubului este instalat un ventil pentru reglarea presiunii din tub, până la presiunea minimă care poate fi stabilită de pompa de vid, precum și pentru introducerea unor gaze de lucru diferite de aerul atmosferic. În acest sens, se recomandă folosirea unor gaze inerte (de exemplu argon).

În tub sunt plasați doi electrozi metalici, plani, de formă circulară, așezați paralel, conectați la o sursă de înaltă tensiune variabilă în intervalul 0–1000 V c.c.

Unul dintre electrozi (catodul) este fix, iar celălalt (anodul) este mobil, astfel încât distanța dintre electrozi este reglabilă prin deplasarea manuală a anodului, cu ajutorul unui suport accesibil din exterior.

Dispozitivul este prevăzut cu instrumente de măsură pentru urmărirea parametrilor experimentali de interes: manometru, voltmetru și ampermetru.

VI.B.2 Mod de lucru

- Se închide ventilul de comunicare a tubului de descărcare cu aerul atmosferic și se pornește pompa de vid, după care se așteaptă câteva minute pentru ca presiunea din tub să atingă valoarea limită permisă de pompa din instalație.
- Se deschide ventilul de comunicare și se reglează pentru a fixa presiunea din tub la o valoare de ordinul 10^{-1} –1 Torr.
- Se fixează distanța dintre electrozi la aproximativ 10 cm.
- Se pornește sursa de tensiune și se mărește diferența de potențial aplicată între electrozi, până în momentul în care apare structura luminescentă caracteristică amorsării descărcării electrice dintre electrozi. Tensiunea respectivă este tensiunea de străpungere U_s .

VI.B.3 Măsurători și observații experimentale

După aprinderea descărcării, se fac observații calitative și se măsoară parametri de interes ai descărcării.

- a) Se identifică principalele regiuni luminoase ale descărcării și se notează elemente privitoare la acestea, făcând o corelație între culoare și ordinul de mărime al energiilor implicate în procesele care conduc la luminescența coloanei de gaz. De asemenea, se aduce un magnet permanent în apropierea peretelui tubului și se observă modificarea regiunilor luminoase.
- b) Se modifică sistematic distanța dintre electrozi, în intervalul 1–14 cm, și se face un set complet de măsurători ale tensiunii de străpungere și curentului de descărcare în funcție de distanță, pentru presiunea fixată.
- c) Se fac aceleași observații și măsurători pentru încă două valori ale presiunii din tub.
- d) Se reia experimentul pentru alte gaze de lucru, care se introduc în tub prin intermediul unui rezervor conectat la ventilul de comunicare. În acest sens, este interesant de ales minimum un gaz diferit de aer, în sensul de a nu fi gaz molecular (de exemplu, argon).
- e) Datele experimentale se notează în tabele și se reprezintă grafic dependența $U_s(d)$, pentru diferitele valori ale presiunii de lucru p și diferitele gaze.
- f) Se compară și se discută rezultatele obținute la diferite presiuni pentru un același gaz, precum și rezultatele obținute la aceiași parametri de lucru pentru gaze diferite, folosind elementele prezentate în partea teoretică a acestui referat.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SPECTRE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

OBȚINEREA SPECTRELOR DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (RES) ȘI DETERMINAREA FACTORULUI GIROMAGNETIC DE SPIN

VII.A Elemente de teorie

VII.A.1 Fenomenul de rezonanță magnetică

Fenomenele de rezonanță se produc atunci când asupra unui sistem acționează o *perturbație periodică*, având *frecvența egală cu una din frecvențele proprii* ale sistemului. În aceste condiții, are loc un *transfer maxim de energie* de la sistemul excitator la sistemul excitat.

Fenomenele de rezonanță sunt de o mare importanță și utilitate în studiul sistemelor fizice, deoarece frecvențele proprii pot da informații despre natura constituenților unui sistem și, în special, asupra interacțiunilor între aceștia.

Frecvențele proprii pot fi determinate prin *metode de rezonanță*, aplicând o perturbăție externă și variind frecvența acesteia. În momentul când frecvența perturbăției externe devine egală cu una dintre frecvențele proprii ale sistemului studiat, are loc o absorbție de energie de către sistem. Fenomenul de absorbție a energiei poate fi, în general, observat din exterior și, astfel, se pot determina frecvențele proprii ale sistemului.

Fenomenele de rezonanță, specifice unor sisteme fizice diverse (în mecanică, optică, electronică etc.), pot fi observate și în cazul sistemelor atomice (atomi, molecule ș.a.).

Sistemele atomice se găsesc în stări de energie bine determinată. În mecanica cuantică, diferența de energie între două niveluri, având, de exemplu, energiile E_1 și E_2 , poate fi tratată ca o cantă de energie, cu frecvența dată de cunoscuta relație

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (\text{VII.1})$$

Frecvența ν poate fi considerată o frecvență proprie a sistemului.

Un grup special de niveluri energetice este constituit de nivelurile Zeeman, care rezultă la despicarea unui nivel energetic sub acțiunea unui câmp magnetic extern.

Nivelurile Zeeman sunt niveluri *echidistante în energie*, diferența de energie ΔE_B , constantă, dintre niveluri consecutive, având asociată o frecvență proprie

$$\nu = \frac{\Delta E_B}{h} \quad (\text{VII.2})$$

Rezonanța pe nivelurile Zeeman ale unui sistem atomic se numește rezonanță magnetică.

Fenomenul de *rezonanță magnetică* se produce atunci când asupra unui sistem atomic, plasat într-un *câmp magnetic static* B_0 , acționează un *câmp electromagnetic* B' , având *frecvența egală cu cea corespunzătoare diferenței de energie între nivelurile Zeeman*, dată de relația (VII.2).

Câmpul static B_0 produce despicarea Zeeman, iar câmpul electromagnetic B' , care variază periodic, induce tranziții de rezonanță magnetică între nivelurile Zeeman.

Fenomenele de rezonanță magnetică se împart în două categorii, după constituenții atomilor care posedă moment magnetic propriu:

- rezonanță electronică de spin (RES) (sau rezonanță paramagnetică) pentru electroni,
- rezonanță magnetică nucleară (RMN) pentru nuclee.

Metodele de rezonanță magnetică permit, așadar, studiul structurii Zeeman a unui sistem atomic.

Cunoașterea nivelurilor Zeeman este importantă, deoarece furnizează informații cu privire la proprietățile magnetice ale atomilor, electronilor și nucleelor și, prin urmare, asupra structurii materiei.

Structura de subniveleuri Zeeman este puternic influențată de mediul în care se află atomul sau ionul respectiv, astfel încât, prin intermediul acestei structuri, se pot obține date utile privind mediul în care se găsește atomul studiat.

Metodele de rezonanță magnetică sunt folosite atât în cercetări cu caracter fundamental, privind structura materiei, cât și în cercetări aplicative, legate de chimia structurală, semiconductori, metale, mineralogie, biologie, investigații medicale etc.

VII.A.2 Spectre de rezonanță magnetică

Electronii și unele dintre nucleele atomilor posedă momente magnetice proprii (momente de spin), ceea ce conduce, atunci când atomii se află în câmp magnetic, la o interacțiune între momentele magnetice și câmpul magnetic aplicat.

Energia de interacțiune dintre un moment magnetic $\vec{\mu}$ și un câmp magnetic/de inducție $\vec{B}$ este

$$E_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}| \cdot B \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) = -|\vec{\mu}_z| \cdot B \quad (\text{VII.3})$$

unde

$$|\vec{\mu}_z| = |\vec{\mu}| \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) \quad (\text{VII.4})$$

este componenta momentului magnetic după direcția câmpului aplicat, care determină astfel axa z în sistem.

- ♦ Notățiile $|\vec{\mu}|$ și $|\vec{\mu}_z|$ se referă la mărimea momentului magnetic, respectiv a componentei momentului magnetic după axa z , fiind utilizată pentru a evita confuzia cu permeabilitatea magnetică, notată, de obicei, μ .

Astfel, atomul (sau nucleul), aflat într-o stare cuantică dată, având o energie inițială E și un moment magnetic $\vec{\mu}$, la aplicarea câmpului magnetic extern are o energie

$$E' = E + E_B \quad (\text{VII.5})$$

unde E_B depinde de starea cuantică.

LUCRAREA VII

Interacțiunea cu câmpul magnetic duce, așadar, la modificarea energiei, conducând la despicarea nivelurilor energetice, datorită termenului suplimentar E_B . Nivelurile rezultate sub acțiunea câmpului magnetic se numesc niveluri (sau subniveluri) Zeeman.

Ținând seama de regulile de cuantificare pentru $|\vec{\mu}|$ și $|\vec{\mu}_z|$, energia de interacțiune cu un câmp magnetic static B_0 este descrisă prin relația generală

$$E_B = g_i m_i \mu_{elem} B_0 \quad (\text{VII.6})$$

unde g_i este factor giromagnetic (adimensional), m_i număr cuantic magnetic (al stării cuantice a electronului sau a nucleului), μ_{elem} moment magnetic elementar (μ_B - magnetonul Bohr - în cazul electronilor, μ_n în cazul nucleelor).

- ♦ Termenul *factor giromagnetic* este utilizat aici pentru *factorul Landé*, mărime adimensională notată g (în limba engleză „g-factor”).

În acest sens, trebuie făcută distincția între *raportul giromagnetic*, care este raportul dintre momentul magnetic și momentul cinetic al unei particule, având dimensiunea dată de raportul dintre unitatea de moment magnetic și unitatea de moment cinetic,

$[\mu_{elem}/\hbar]$. Cu notațiile din relația (VII.6), raportul giromagnetic este $\gamma_i = g_i \frac{\mu_{elem}}{\hbar}$.

Regula de selecție pentru tranziții între niveluri Zeeman este

$$\Delta m_i = \pm 1 \quad (\text{VII.7})$$

de unde rezultă, pentru condiția de rezonanță magnetică, forma generală

$$h\nu_0 = g_i \mu_{elem} B_0 \quad (\text{VII.8})$$

unde termenul din stânga conține frecvența câmpului electromagnetic, iar termenul din dreapta este diferența de energie între niveluri Zeeman consecutive.

Rezultă că frecvența de rezonanță magnetică este

$$\nu_0 = \frac{g_i \mu_{elem} B_0}{h} \quad (\text{VII.9})$$

Condiția (VII.9) se aplică în funcție de tipul de rezonanță studiat, RES sau RMN.

Obținerea rezonanței, conform descrierii de principiu a fenomenului, presupune utilizarea unui echipament care să aplice un câmp electromagnetic $\vec{B}'$, de exemplu, de forma

$$B' = B'_{\max} \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{VII.10})$$

suprapus peste câmpul static $\vec{B}_0$ (cu condiția $|\vec{B}'| \ll |\vec{B}_0|$, pentru a nu perturba structura de niveluri Zeeman).

Prin modificarea frecvenței ν a câmpului $\vec{B}'$, se observă absorbția de energie de către sistem pentru

$$\nu = \nu_0 \quad (\text{VII.11})$$

Spectrul de rezonanță are aspectul din Figura VII.1.a, unde pe ordonată este reprezentat un semnal proporțional cu energia absorbită de sistemul atomic studiat.

Rezonanța magnetică, atât în cazul RES, cât și RMN, are loc la frecvențe foarte mari, de ordinul $10^7 - 10^9$ Hz (domeniile radiofrecvență și microunde). Dispozitivele care produc câmp electromagnetic în aceste domenii lucrează la frecvență fixă.

Condiția de rezonanță magnetică se realizează în practică, atunci, prin modificarea inducției B a câmpului magnetic static, rezonanța fiind obținută pentru

$$B = B_0 \quad (\text{VII.12})$$

iar spectrul rezultat are aspectul din Figura VII.1.b.

Condiția de rezonanță devine, în acest caz

$$B_0 = \frac{h\nu_0}{g_i\mu_{elem}} \quad (\text{VII.13})$$

unde ν_0 este frecvența (fixă) a câmpului electromagnetic $\vec{B}'$, descris prin

$$B' = B'_{\max} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{VII.14})$$

Este evident că cele două reprezentări, în funcție de frecvență și, respectiv, inducție, sunt echivalente.

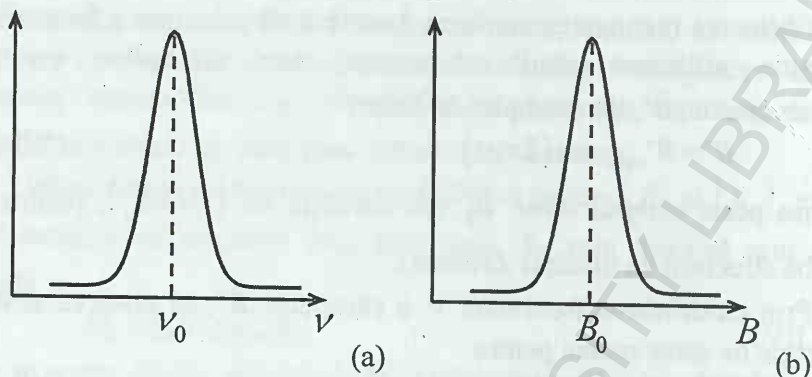


Figura VII.1

Spectru de rezonanță magnetică, în funcție de frecvență (a) și inducția magnetică (b)

În practică, se obțin, variind inducția câmpului static B , spectre de tipul celor din Figura VII.1.b, iar acestea pot fi transformate în reprezentări în funcție de frecvență, de tipul celor din Figura VII.1.a, pentru care sensul fizic al problemei poate părea mai clar, prin relația

$$\nu = \frac{g\mu_{elem}B}{h} \quad (VII.15)$$

Discuția fenomenului se poate purta atât în funcție de B , cât și de ν .

VII.A.3 Rezonanța electronică de spin (RES)

Rezonanța electronică de spin (RES) are la bază interacțiunea *momentului magnetic de spin al electronului* cu câmpul magnetic. Metoda este cunoscută și sub numele de *rezonanță paramagnetică*.

Momentele magnetice ale atomilor pot fi descrise suficient de exact folosind modelul vectorial, prin compunerea momentelor magnetice, orbitale și de spin, ale electronilor.

În modelul vectorial, se permite operarea cu vectorii cuantici ai momentelor electronului (momente cinetice și momente magnetice), la fel ca în cazul compunerii vectorilor clasici, cu condiția să se țină seama de cuantificarea valorilor acestor vectori și a valorilor componentelor acestora după axa z .

- ♦ Desigur, modelul vectorial nu este un model riguros, deoarece combină rezultate ale modelului cuantic cu elemente de fizică clasică. Modelul permite, însă, descrierea corectă a unor proprietăți ale atomilor, fiind unanim acceptat datorită utilității sale. Descrierea poate fi generalizată și pentru a stabili momentele magnetice ale moleculelor.

În model, momentul magnetic efectiv $\bar{\mu}$, de natură electronică, al unui atom sau al unei molecule, este rezultanta momentelor magnetice, orbitale și de spin, ale tuturor electronilor atomului sau moleculei. Rezultanta $\bar{\mu}$ poate fi diferită de zero sau poate fi egală cu zero.

Dacă $\bar{\mu} \neq 0$, se spune că atomul sau molecula posedă un moment magnetic propriu sau un moment magnetic permanent, pe baza căruia se face clasificarea sistemelor atomice, din punct de vedere al proprietăților lor magnetice, în două categorii (vezi Lucrarea IX):

- *Paramagnetice* - au moment magnetic propriu, $\bar{\mu} \neq 0$,
- *Diamagnetice* - nu au moment magnetic propriu, adică $|\bar{\mu}| = 0$.

Se arată că, pentru păturile complete ale atomilor cu mai mulți electroni, are loc compensarea reciprocă a tuturor momentelor cinetice și magnetice individuale. Astfel, la stabilirea momentului magnetic efectiv contribuie numai electronii din afara păturilor complete.

În plus, atomii se găsesc în mod natural în combinații chimice. În majoritatea cazurilor, momentele magnetice orbitale ale electronilor în molecule se compensează reciproc, astfel încât momentul magnetic propriu este numai rezultanta momentelor magnetice de spin.

În general, substanțele sunt *paramagnetice*, dacă atomii constituenți sau moleculele constitutive au *electroni cu spin necompensat*.

RES se utilizează, așadar, numai pentru substanțe paramagnetice, fiind numită și rezonanță paramagnetică.

Ținând seama de orientarea spinilor electronilor în atomi (rezultată din ocuparea subpăturilor electronice, în conformitate cu principiul lui Pauli și regula lui Hund) și formarea legăturilor chimice în molecule prin perechi de electroni cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$, moleculele paramagnetice au un electron cu spin necompensat.

LUCRAREA VII

- ♦ Un caz particular îl reprezintă molecula de oxigen O_2 , care are doi electroni cu spin necompensat. O_2 are 16 electroni, dar configurația electronică se abate de la regula perechilor $\uparrow\downarrow$, având doi electroni cu spini paraleli. Spinul rezultat este, astfel, $S=1$, de unde rezultă un paramagnetism pronunțat.

Astfel, în marea majoritate a cazurilor practice, interacțiunea atomilor paramagnetici sau a moleculelor paramagnetice cu un câmp magnetic se realizează prin momentul magnetic de spin al electronului

$$|\vec{\mu}_s| = g_s \sqrt{s(s+1)} \mu_B \quad (\text{VII.16})$$

unde $|\vec{\mu}_s|$ desemnează mărimea momentului magnetic de spin, μ_B este magnetonul Bohr (momentul magnetic elementar al electronului)

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad (\text{VII.17})$$

g_s este factorul giromagnetic de spin

$$g_s = 2 \quad (\text{VII.18})$$

iar s este numărul cuantic de spin al electronului

$$s = \frac{1}{2} \quad (\text{VII.19})$$

Tabloul despicării Zeeman în câmp magnetic static B_0 , reprezentat schematic în Figura VII.2, rezultă, atunci, conform relației generale (VII.6), din

$$E_B = g_s m_s \mu_B B_0 \quad (\text{VII.20})$$

unde m_s este numărul cuantic magnetic de spin, având valorile

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{VII.21})$$

- ♦ Reprezentarea din Figura VII.2 ține seama de formula exactă, în care expresia energiei, conform relației (VII.3), are semnul „-”, astfel încât $E_B = -\mu_B B_0$ pentru

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ și } E_B = \mu_B B_0 \text{ pentru } m_s = -\frac{1}{2}.$$

Astfel, $m_s = +\frac{1}{2}$ este nivelul inferior, iar $m_s = -\frac{1}{2}$ este nivelul superior.

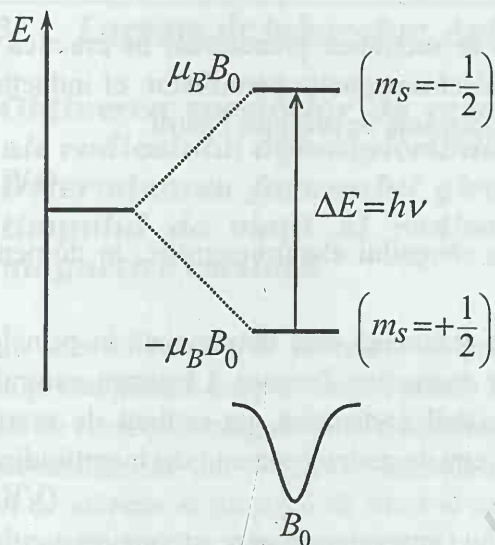


Figura VII.2

Despicarea Zeeman
a unui nivel energetic
în metoda RES

Un nivel energetic de energie E se despică, astfel, în câmp magnetic, în două niveluri (sau subniveluri) Zeeman, de energie

$$E' = E + E_B = E \pm \mu_B B_0 \quad (\text{VII.22})$$

separate în energie cu

$$\Delta E_B = (E + \mu_B B_0) - (E - \mu_B B_0) = 2\mu_B B_0 \quad (\text{VII.23})$$

Condiția de rezonanță magnetică este

$$h\nu_0 = 2\mu_B B_0 \quad (\text{VII.24})$$

Astfel, un câmp electromagnetic de radiofrecvență, suprapus peste câmpul magnetic static B_0 care generează cele două niveluri Zeeman, produce o tranziție de rezonanță atunci când frecvența ν satisface relația

$$\nu = \nu_0 = \frac{2\mu_B B_0}{h} \quad (\text{VII.25})$$

Absorbția de energie în cuante $h\nu_0$, pe seama câmpului electromagnetic, duce, așadar, la tranziții de pe nivelul inferior pe cel superior

$$m_s = +\frac{1}{2} \rightarrow m_s = -\frac{1}{2} \quad (\text{VII.26})$$

după care, revenirea pe nivelul cu energie mai mică se face prin procese de relaxare, energia fiind transferată altui electron sau rețelei (în substanța pe care se fac măsurătorile).

Conform celor descrise în secțiunea precedentă, în practică nu se modifică frecvența câmpului electromagnetic perturbator, ci inducția B a câmpului magnetic static, iar rezonanța se produce pentru

$$B = B_0 = \frac{h\nu_0}{2\mu_B} \quad (\text{VII.27})$$

unde ν_0 este frecvența fixă a câmpului electromagnetic, în domeniul de radiofrecvență.

Lărgimea semnalului de rezonanță este determinată în principal de lărgimea naturală a nivelurilor energetice Zeeman. Lărgimea naturală este legată de timpul de viață al stărilor cuantice, iar ordinul de mărime al acesteia poate fi estimat din relația de nedeterminare (sau incertitudine)

$$\delta E \cdot \tau \geq h \quad (\text{VII.28})$$

unde δE este lărgimea nivelului (imprecizia asupra energiei particulei), iar τ este timpul de viață al acelei stări (nedeterminarea asupra timpului).

Rezultă

$$\delta E \sim \frac{h}{\tau} \quad (\text{VII.29})$$

Folosind relația (VII.23), se poate scrie

$$\delta E = 2\mu_B \cdot \delta B_0 \quad (\text{VII.30})$$

de unde rezultă

$$\delta B_0 \sim \frac{h}{2\mu_B \tau} \quad (\text{VII.31})$$

Amplitudinea semnalului de rezonanță este corelată direct (proporțională) cu numărul de atomi (spini) care intră în rezonanță, din unitatea de volum.

- ♦ În spectroscopie, care include și metodele de rezonanță magnetică, prelucrarea semnalelor dintr-un spectru este, de cele mai multe ori, un demers complex, care prezintă, însă, elemente comune pentru toate tehnicile spectroscopice. Astfel, semnalele constau din linii spectrale, cu elemente caracteristice, precum poziție (exprimată prin mărimi fizice diverse, cel mai adesea frecvență ν), amplitudine, lărgime și profil (expresie matematică, analitică sau numerică, ce descrie forma liniei). Interpretarea spectrelor și măsurătorile necesită stabilirea corectă a acestor parametri, care oferă, fiecare, informații despre caracteristici ale sistemului fizic studiat.

VII.B Lucrare de laborator. Aplicații

Obținerea spectrelor de rezonanță electronică RES ale radicalului difenilpicrilhidrazil (DPPH).

Determinarea factorului giromagnetic de spin și a timpului de viață al radicalului DPPH în starea magnetică excitată

În această lucrare de laborator se propune studiul fenomenului de rezonanță electronică de spin (RES), pentru o moleculă paramagnetică. Din condiția de rezonanță magnetică se determină factorul giromagnetic de spin al electronului, iar din lărgimea semnalului de rezonanță se determină ordinul de mărime al timpului de viață al moleculei excitate, prin tranziții de RES, pe nivelul Zeeman superior.

Substanța de studiu este 1,1 – difenil – 2 – picril – hidrazil (DPPH), având structura chimică din Figura VII.3.

DPPH este un radical, adică o specie moleculară cu număr impar de electroni, ceea ce înseamnă că un electron are spin necompensat. Radicalii sunt molecule paramagnetice și permit punerea în evidență a RES.

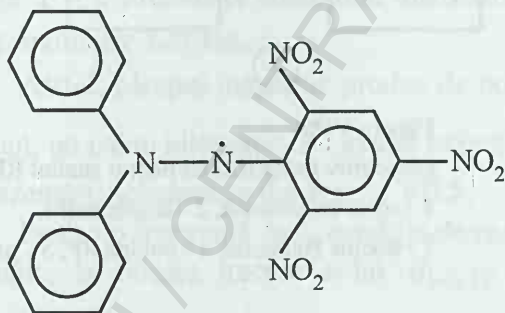


Figura VII.3

Structura chimică a radicalului DPPH

VII.B.1 Dispozitiv experimental

Dispozitivul experimental utilizat pentru obținerea spectrelor RES este reprezentat schematic în Figura VII.4.

LUCRAREA VII

Proba este montată direct în bobina care produce câmpul de radiofrecvență (RF), fiind supusă acțiunii simultane a câmpului magnetic static, care induce despicarea Zeeman, și a câmpului electromagnetic perturbator.

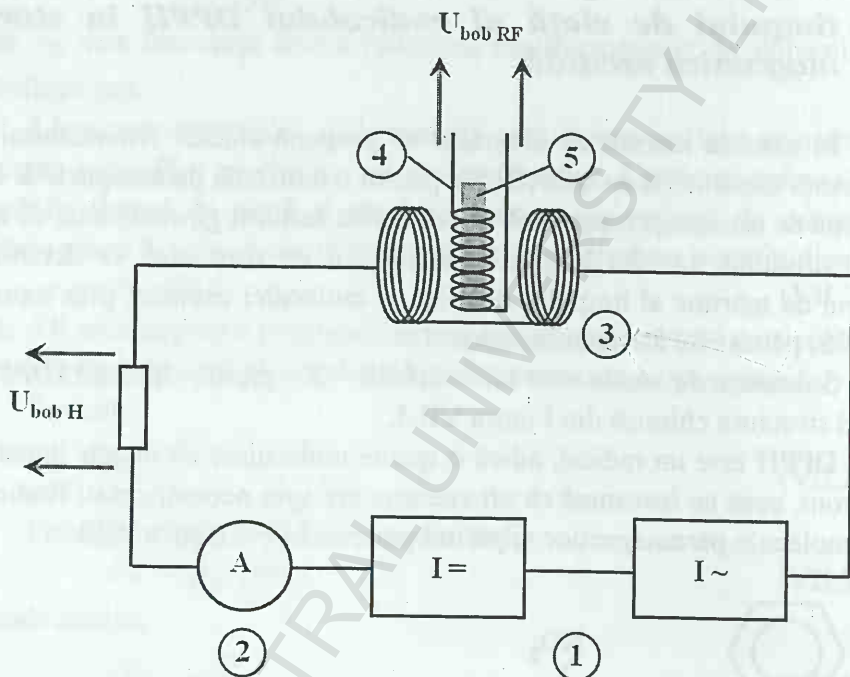


Figura VII.4

Dispozitiv experimental pentru studiul RES

- 1 - surse de tensiune, 2 - ampermetru,
3 - bobine Helmholtz, 4 - bobină RF, 5 - probă

Părțile principale ale dispozitivului experimental sunt:

- set de bobine Helmholtz, pentru producerea câmpului magnetic static;
- surse de tensiune pentru alimentarea bobinelor Helmholtz (montaj în serie) și ampermetru pentru monitorizarea intensității curentului electric prin bobine; tensiunea în circuitul bobinelor Helmholtz ($U_{bob H}$) poate fi monitorizată folosind un rezistor cu valoare mică a rezistenței electrice;

- bobine de radiofrecvență (RF); pentru realizarea experimentului într-o plajă largă de valori ale frecvenței de rezonanță, sunt disponibile trei bobine, care acoperă intervalele de frecvență 13–30 MHz, 30–70 MHz și 75–120 MHz;
- sursă pentru alimentarea circuitului bobinei RF, cu posibilitatea de a monitoriza tensiunea în circuit ($U_{\text{bob RF}}$);
- proba de studiu, sub formă de pulbere, care se fixează în interiorul bobinei RF;
- osciloscop cu 2 canale, pentru vizualizarea și analiza semnalelor de rezonanță; cu ajutorul unor cabluri coaxiale, semnalul corespunzător tensiunii în circuitul bobinelor Helmholtz ($U_{\text{bob H}}$) este cuplat la canalul I al osciloscopului, iar semnalul corespunzător tensiunii în circuitul bobinei RF ($U_{\text{bob RF}}$) este cuplat la canalul II al osciloscopului.

În practică, pentru obținerea semnalelor RES, se folosește modulația în amplitudine a câmpului magnetic care produce despicarea Zeeman.

Această soluție tehnică constă în suprapunerea unui semnal de curent alternativ, de intensitate relativ mică (0–0,3 A), peste semnalul de curent continuu care produce câmpul magnetic static (a cărui intensitate poate atinge 2 A). Frecvența curentului alternativ folosit pentru modulație este de aproximativ 120 Hz.

Astfel, câmpul magnetic produs de bobinele Helmholtz $B_{\text{bob H}}$ este, de fapt, un câmp alternativ $\tilde{B}$, având inducția medie egală cu B_0 , conform reprezentării schematice din Figura VII.5.

Pentru o frecvență dată, condiția de rezonanță este îndeplinită, atunci, periodic, la fiecare trecere a lui $B_{\text{bob H}}$ prin intervalul de valori din imediata vecinătate a lui B_0 .

Datorită faptului că proba se află și în câmpul RF, prin absorbția fotonilor (cuante de energie) de către radicalii DPPH se obțin tranziții rezonante de absorbție între nivelurile Zeeman, cu modificarea populației nivelurilor electronice.

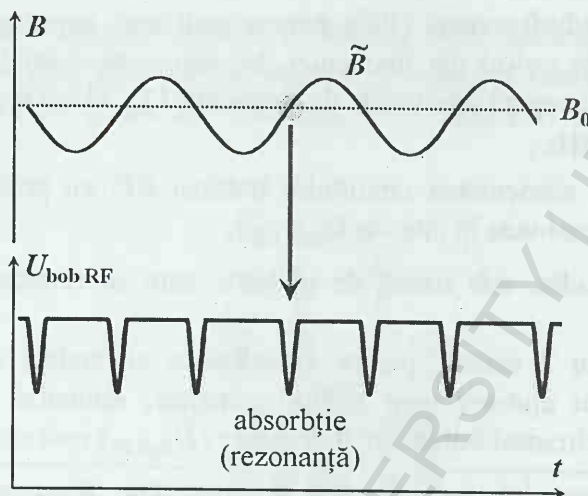


Figura VII.5

Semnalele corespunzătoare câmpului magnetic produs de bobinele Helmholtz ($B_{\text{bob H}}$) și tensiunii în circuitul bobinei RF ($U_{\text{bob RF}}$)

Se induce, în acest mod, o modificare temporară a permeabilității magnetice a probei și, implicit, a inductanței bobinei RF. Acest fenomen conduce la scăderea tensiunii în circuitul bobinei RF ($U_{\text{bob RF}}$), conform reprezentării schematice din Figura VII.5, aspect care poate fi ușor detectat experimental.

Profilul și amplitudinea semnalului de rezonanță se pot ajusta prin modificarea intensității curentului alternativ prin bobinele Helmholtz și prin compensarea defazajului dintre curent și tensiune în circuitul bobinei RF.

Vizualizarea și analiza semnalelor RES în condiții optime se pot efectua, astfel, prin reprezentarea tensiunii din circuitul bobinei RF ($U_{\text{bob RF}}$) în funcție de tensiunea din circuitul bobinelor Helmholtz ($U_{\text{bob H}}$), cea din urmă fiind direct proporțională cu inducția câmpului magnetic $B_{\text{bob H}}$. Acest tip de reprezentare este ilustrat în Figura VII.6, fiind obținut experimental cu ajutorul osciloscopului cu două canale, folosind modul de afișare XY.

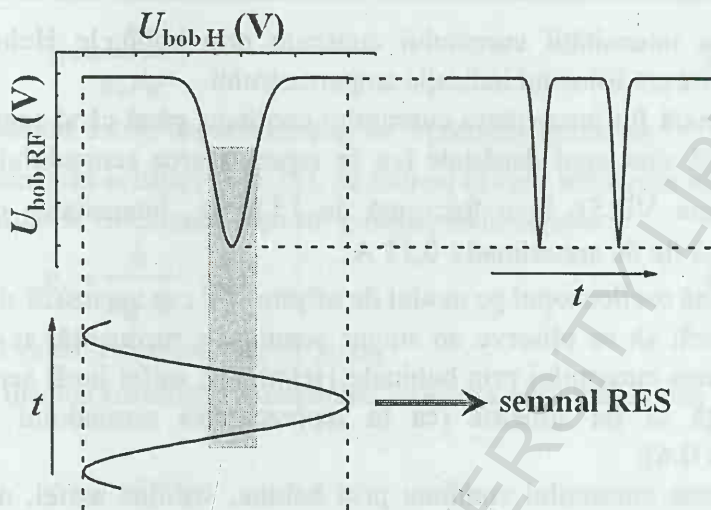


Figura VII.6

Semnal RES, obținut prin reprezentarea tensiunii din circuitul bobinei RF în funcție de tensiunea din circuitul bobinelor Helmholtz

VII.B.2 Mod de lucru, măsurători și calcule pentru determinarea factorului giromagnetic

- Se selectează bobina de radiofrecvență cu intervalul 15 - 30 MHz și se fixează o valoare a frecvenței de lucru ν_0 de 15 MHz, cu ajutorul potențiometrului conectat în circuitul bobinei RF.
- Intensitatea curentului alternativ prin bobinele Helmholtz se fixează la mijlocul intervalului disponibil de valori, prin poziționarea potențiometrului corespunzător la jumătatea cursei.
- Butonul de control al defazajului se fixează la maximum intervalului disponibil de valori, prin poziționarea potențiometrului corespunzător la limita dinspre dreapta.
- Pentru vizualizare optimă, se fixează următorii parametri de lucru ai osciloscopului: mod două canale, semnale alternative, bază de timp 2 ms/cm, amplitudinea pentru ambele canale 0,2 V/cm, amplificare de 5 ori a semnalului de pe canalul II ($Y \text{ mag} \times 5$).

- Valoarea intensității curentului continuu prin bobinele Helmholtz se monitorizează folosind indicația ampermetrului.
- Se ajustează fin intensitatea curentului continuu, până când semnalele de rezonanță sunt egal depărtate (ca în reprezentarea semnalului $B_{\text{bob RF}}$ din Figura VII.5); la o frecvență de 15 MHz, intensitatea curentului trebuie să fie de aproximativ 0,13 A.
- Se comută osciloscopul pe modul de afișare XY; se ajustează defazajul, astfel încât să se observe un singur semnal de rezonanță; se ajustează intensitatea curentului prin bobinele Helmholtz, astfel încât semnalul de rezonanță să fie simetric (ca în reprezentarea semnalului RES din Figura VII.6).
- Intensitatea curentului continuu prin bobine, stabilită astfel, notată I_0 , corespunde condiției de rezonanță magnetică la acea frecvență de lucru.
- Inducția câmpului magnetic static, la rezonanță, notată B_0 , se calculează cu relația cunoscută

$$B_0 = K \cdot I_0 \quad (\text{VII.32})$$

unde constanta bobinelor $K = 4,23 \text{ mT/A}$.

- Se fac noi măsurători, modificând frecvența câmpului electromagnetic, crescător, în pași de 5 MHz, și obținând rezonanța, la fiecare valoare a frecvenței, prin ajustarea intensității curentului și a defazajului.
- Se continuă măsurătorile până la frecvența de 120 MHz, schimbând bobinele de radiofrecvență.

Se obțin, astfel, valori ale inducției B_0 a câmpului magnetic static, la rezonanță, pentru diferite frecvențe ν_0 ale câmpului electromagnetic RF.

Din condiția de RES

$$h\nu_0 = g_s \mu_B B_0 \quad (\text{VII.33})$$

scrisă sub forma

$$B_0 = \frac{h\nu_0}{g_s \mu_B} = \frac{h}{g_s \mu_B} \nu_0 \quad (\text{VII.34})$$

se obține dependența $B_0 = f(\nu_0)$, care este ecuația unei drepte

$$B_0 = a \cdot \nu_0 \quad (\text{VII.35})$$

având panta

$$a = \frac{h}{g_s \mu_B} \quad (\text{VII.36})$$

Folosind datele experimentale, se reprezintă grafic $B_0 = f(\nu_0)$ și se fitează, conform ecuației (VII.35), cu o dreaptă care trece prin origine. Din panta drepte se calculează factorul giromagnetic de spin

$$g_s = \frac{h}{\mu_B \cdot a} \quad (\text{VII.37})$$

înlocuind valorile constantelor h și μ_B .

Se discută rezultatul, comparând valoarea obținută cu cea cunoscută $g_s = 2$.

VII.B.3 Mod de lucru, măsurători și calcule pentru determinarea timpului de viață al stării magnetice excitate

- Se alege bobina de radiofrecvență cu intervalul 30–70 MHz și se fixează o valoare a frecvenței de 50 MHz.
- Pentru vizualizare optimă, se fixează osciloscopul pe modul de afișare XY, baza de timp 2 ms/cm, amplitudinea pentru canalele I și II 0,2 V/cm (mod AC).
- Cu ajutorul potențiometrului pentru varierea curentului alternativ prin bobinele Helmholtz, se extinde semnalul de rezonanță, vizibil pe ecranul osciloscopului, în direcție orizontală, până când are o lățime egală cu dimensiunea totală a ecranului (10 cm).
- Se citește valoarea medie pătratică (RMS) a intensității curentului alternativ, adică $I_{\text{mod}}^{\text{tot}} = 2\sqrt{2} (I \sim)$, cu ajutorul ampermetrului digital atașat sursei de curent.
- Lărgimea semnalului de rezonanță la jumătatea înălțimii (semilărgimea), δX , se citește pe osciloscop, în cm, și se transformă în valori ale tensiunii, cu ajutorul relației

$$\delta U = \delta X(\text{cm}) \cdot \text{scala}(\text{V/cm}) = \delta X(\text{cm}) \cdot 0,2 \text{ V/cm} \quad (\text{VII.38})$$

- Tensiunea maximă ce poate fi citită pe ecranul osciloscopului, pe direcție orizontală, în condițiile de mai sus, este

$$U_{\text{mod}}^{\text{tot}} = 10 \text{ cm} \cdot 0,2 \text{ V/cm} = 2 \text{ V} \quad (\text{VII.39})$$

- Această tensiune este proporțională cu valoarea curentului afișat de către ampermetrul digital, conform relației

$$\frac{\delta U}{U_{\text{mod}}^{\text{tot}}} = \frac{\delta I}{I_{\text{mod}}^{\text{tot}}} \quad (\text{VII.40})$$

Se poate calcula, astfel, semilărgimea curentului alternativ de modulație δI , de unde se calculează, folosind relația (VII.32), semilărgimea inducției magnetice la rezonanță δB_0 .

Se determină, apoi, ordinul de mărime al timpului de viață τ al radicalului DPPH, folosind relația (VII.31).

Se discută valoarea obținută, ținând seama de ordinul de mărime tipic al timpului de viață al stărilor excitate $\tau \approx 10^{-9} - 10^{-8} \text{ s}$.

SPECTRE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

DETERMINAREA UNOR ELEMENTE DE STRUCTURĂ ALE MOLECULELOR DIN ANALIZA SPECTRELOR RMN DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE

VIII.A Elemente de teorie

VIII.A.1 Aplicații ale metodelor de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Rezonanța magnetică nucleară (RMN) are la bază interacțiunea *momentului magnetic al nucleului* cu câmpul magnetic.

Metodele RMN pot fi aplicate, astfel, pentru substanțe ai căror atomi conțin nuclee cu *moment magnetic de spin diferit de zero*. Există un număr limitat de nuclee care îndeplinesc condiția necesară RMN.

Momentul magnetic al nucleului, alcătuit din protoni și neutroni (denumiți generic nucleoni), depinde de structura acestuia, fiind diferit de zero în două situații:

- nuclee cu număr de nucleoni impar,
- nuclee cu număr de nucleoni par, dar cu număr impar atât de protoni, cât și de neutroni.

Prima situație este mai ușor de abordat, deoarece distribuția de sarcină electrică a nucleului este sferică, nucleul are spin semi-întreg și este caracterizat doar de moment magnetic. În a doua situație, nucleul are o distribuție non-sferică a sarcinii electrice, spinul este întreg, iar, pe lângă momentul magnetic, nucleul mai este caracterizat de un moment de cuadrupol electric.

Nucleele cele mai utilizate în practică sunt cele cu spin semi-întreg, cum sunt ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P . De exemplu, în imagistica de rezonanță magnetică este utilizat cu precădere ^1H , datorită abundenței sale în corpul uman și datorită semnalului puternic pe care îl generează în procesul de rezonanță magnetică.

- ◆ Convenția de notație pentru numărul atomic și masa atomică ale unui element chimic este

$\frac{\text{masa atomică}}{\text{număr atomic}}$ ELEMENT (de exemplu $^{19}_9\text{F}$)

Numărul atomic reprezintă numărul de protoni ai nucleului acelui element, iar masa atomică numărul total de nucleoni (protoni și neutroni).

Fenomenul de rezonanță magnetică nucleară este utilizat în două tipuri de aplicații: spectroscopia de rezonanță magnetică și imagistica medicală.

În primul caz se pot determina proprietăți fizice și chimice ale moleculelor ce conțin nucleele investigate. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară poate furniza informații despre structura, dinamica, stadiul de reacție și mediul chimic al moleculelor.

Imagistica de rezonanță magnetică este o tehnică ce investighează comportamentul protonilor (nuclee ^1H), prezenți în diverse țesuturi, în urma aplicării unor secvențe de câmpuri magnetice și de radiofrecvență. Deoarece fenomenele de relaxare ale protonilor depind puternic de natura țesuturilor din care aceștia fac parte, tehnica poate da informații despre tipul și localizarea țesuturilor, fiind deosebit de utilă în stabilirea unor diagnostice precise.

VIII.A.2 Elemente caracteristice spectrelor RMN de înaltă rezoluție

Spectrele RMN obținute cu instalații de joasă rezoluție, pentru o anumită specie nucleară, constau dintr-o singură curbă de absorbție, largă, ca în exemplele din Figura VII.1.a și b (Lucrarea VII), indiferent de substanța chimică în care se află nucleul respectiv.

Condiția de rezonanță, în practică, este

$$B_0 = \frac{h\nu_0}{g_i\mu_n} \quad (\text{VIII.1})$$

unde ν_0 este frecvența (fixă) a câmpului electromagnetic care induce tranzițiile de rezonanță magnetică, iar B_0 inducția câmpului magnetic static pentru care se realizează rezonanța. μ_n este momentul magnetic elementar al nucleului și g_i factorul giromagnetic.

Dacă se folosesc instalații de înaltă rezoluție, pe spectrele RMN se pot observa mai multe linii, unele prezentând o structură fină. Aceasta se datorează faptului că nucleele analizate nu sunt izolate, ci aparțin atomilor, iar atomii sunt legați în moleculă, sistem complex cu o structură caracteristică și în interiorul căreia există mai multe tipuri de interacțiuni.

În plus, câmpul magnetic extern, care interacționează cu nucleele, acționează și asupra electronilor în mișcare în câmpul nucleelor. Această interacțiune induce dipoli magnetici, care stau la baza susceptibilității diamagnetice a substanței. Dipolii magnetici creează un câmp magnetic local, proporțional cu câmpul magnetic exterior și de sens opus acestuia (Figura VIII.1).

Din această cauză, câmpul magnetic care acționează efectiv asupra nucleului este mai mic decât câmpul extern aplicat.

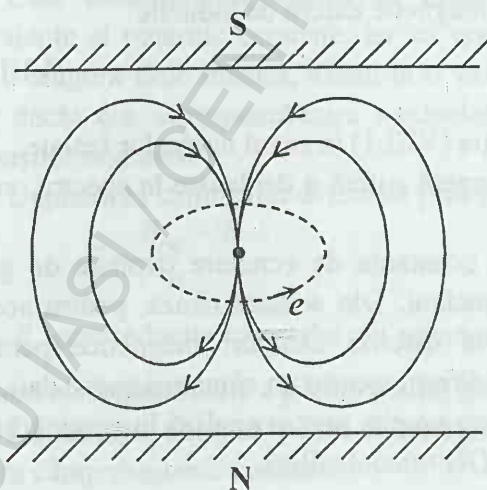


Figura VIII.1

Reprezentare schematică a mecanismului prin care se induce dipoli magnetici în substanță

Inducția câmpului magnetic efectiv poate fi exprimată prin relația

$$B_{\text{efectiv}} = (1 - \sigma)B_0 \quad (\text{VIII.2})$$

unde σ este constanta de ecranare.

Valoarea constantei de ecranare depinde de tipul legăturilor atomului în moleculă, de natura atomilor vecini și chiar de natura atomilor mai îndepărtați, dar întotdeauna

$$\sigma \ll 1 \quad (\text{VIII.3})$$

În plus, între nucleele dintr-o moleculă există un cuplaj magnetic, datorat câmpurilor magnetice asociate cu spinii acestora (momentele magnetice proprii), interacțiune care conduce la o structură fină a liniilor observate pe spectru.

În continuare sunt prezentate exemple, pentru substanțe care conțin nuclee de hidrogen ^1H .

VIII.A.2.1 Deplasarea chimică

Datorită procesului de ecranare, condiția de rezonanță se scrie sub forma

$$h\nu_0 = (1 - \sigma)g_i\mu_n B_0 \quad (\text{VIII.4})$$

astfel încât, la o valoare dată a frecvenței câmpului electromagnetic ν_0 , rezonanța se obține la un câmp magnetic extern de inducție

$$B_0 = \frac{h\nu_0}{(1 - \sigma)g_i\mu_n} \quad (\text{VIII.5})$$

mai mare decât cea dată de relația (VIII.1) în cazul nucleelelor izolate.

Se spune că linia de rezonanță suferă o deplasare în spectru, numită **deplasare chimică**.

Pentru o moleculă dată, constanta de ecranare depinde de grupul molecular în care se găsește nucleul. Din această cauză, pentru aceleași nuclee, rezonanța se obține la diferite câmpuri magnetice pentru o frecvență dată (sau la frecvențe diferite pentru un câmp magnetic dat).

Un exemplu tipic, care este propus pentru analiză în această lucrare de laborator, este etanolul $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (alcool etilic).

În molecula C_2H_5OH există, din punct de vedere al ecranării, trei tipuri de nuclee de hidrogen, asociate celor trei grupuri funcționale din moleculă:

- grupul metil CH_3 ,
- grupul metilen CH_2 ,
- grupul hidroxil OH .

Nucleele de hidrogen din cele trei grupuri sunt ecranate în mod diferit, iar, ca urmare, spectrul de rezonanță pentru etanol conține trei linii (semnale) diferite (vezi Spectrele S2 și S3 - Figura VIII.4.b, c).

Deoarece nu pot fi studiate nuclee izolate, nu există o referință absolută pentru semnalul de rezonanță.

Deplasarea chimică se exprimă în raport cu o probă etalon, aleasă ca referință. Substanța de referință trebuie să dea un singur semnal, îngust, situat, de preferință, la una din extremitățile scalei uzuale. De asemenea, substanța etalon trebuie să fie inertă din punct de vedere chimic, pentru a nu reacționa în amestec cu substanța studiată.

Pentru substanțele care se dizolvă în solvenți organici, se utilizează de obicei tetrametilsilanul $Si(CH_3)_4$, notat prescurtat TMS. În TMS, atomul de siliciu Si, cu valența 4, este legat cu patru grupuri metil CH_3 , rezultând o structură spațială tetraedrică, având atomul Si în centru, de tipul celei din molecula metan CH_4 (vezi Figura XV.6, Lucrarea XV).

Cele douăsprezece nuclee de hidrogen din molecula TMS sunt echivalente și puternic ecranate, iar ca urmare spectrul său RMN constă dintr-o singură linie intensă, aflată la o valoare a câmpului magnetic mai mare decât cea corespunzătoare nucleelor de hidrogen din majoritatea compuşilor organici.

Deplasarea chimică se definește prin mărimea adimensională

$$\delta = \frac{B_{ref} - B}{B_{ref}} \quad (VIII.6)$$

unde B este inducția câmpului de rezonanță al probei studiate, iar B_{ref} valoarea corespunzătoare a probei etalon (referință).

Deplasarea chimică poate fi exprimată și în funcție de frecvență (pentru câmp magnetic constant)

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (\text{VIII.7})$$

Diferența de la numărător este foarte mică în raport cu numitorul, deoarece se lucrează de obicei în domeniul de radiofrecvență, astfel încât valoarea de la numitor este de ordinul 10^7 Hz. Din acest motiv, deplasarea chimică se exprimă convenabil în „părți pe milion” (ppm), prin relația

$$\delta (\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \quad (\text{VIII.8})$$

VIII.A.2.2 Interacțiunea spin-spin

Moleculele care au mai multe grupuri funcționale cu nuclee al căror spin este diferit de zero dau un spectru RMN de înaltă rezoluție în care semnalele de absorbție, datorate nucleelor din fiecare grup funcțional, prezintă o structură fină.

Despicarea liniilor din spectru este rezultatul interacțiunii dintre momentul magnetic al nucleului studiat și momentele magnetice ale nucleelor din celelalte grupuri.

Pentru exemplificare, se discută structura fină a spectrului RMN în cazul nucleelor de hidrogen din grupul CH_3 al moleculei de etanol.

Molecula de etanol are structura chimică



Energia de interacțiune a unui nucleu de hidrogen din grupul CH_3 cu cele două nuclee de hidrogen din grupul CH_2 , într-un câmp magnetic intens, este

$$E = -(1 - \sigma_1)m_1g_1\mu_nB_0 - (1 - \sigma_2)m_2g_2\mu_nB_0 + m_1m_2J \quad (\text{VIII.9})$$

unde

$$m_1 = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{VIII.10})$$

este numărul cuantic magnetic nuclear al nucleului de hidrogen din grupul CH_3 , iar

$$m_2 = 0, \pm 1 \quad (\text{VIII.11})$$

este numărul cuantic magnetic nuclear rezultat al celor două nuclee de hidrogen din grupul CH_2 .

J este **constanta de cuplaj**. Se observă din formula (VIII.9) că J reprezintă dimensional o energie, iar atunci unitatea de măsură adecvată este electronvoltul (eV).

Rezultă că cele două niveluri energetice ale nucleului studiat, rezultate din interacțiunea cu câmpul magnetic, sunt despicate, conform reprezentării din Figura VIII.2, în câte trei subniveluri de structură fină.

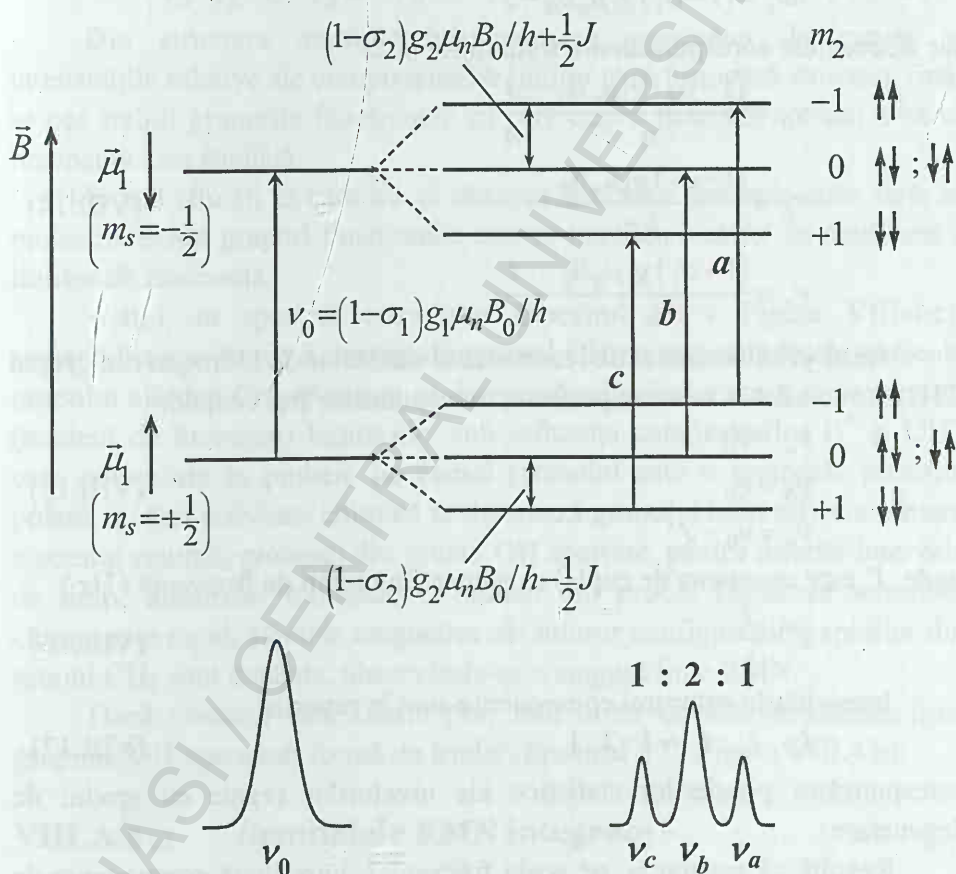


Figura VIII.2

Despicarea nivelurilor și tranzițiile prin care rezultă structura fină a unei linii de rezonanță din spectrul RMN

LUCRAREA VIII

Tranzițiile între cele șase subniveluri care se observă în Figura VIII.2 au loc conform regulilor de selecție

$$\Delta m_1 = \pm 1, \Delta m_2 = 0 \quad (\text{VIII.12})$$

de unde rezultă trei tranziții posibile, notate pe figură cu a , b și c .

Energia absorbită la aceste tranziții este

$$\begin{aligned} h\nu_a &= (1 - \sigma_1) g_1 \mu_n B_0 + J \\ h\nu_b &= (1 - \sigma_1) g_1 \mu_n B_0 \\ h\nu_c &= (1 - \sigma_1) g_1 \mu_n B_0 - J \end{aligned} \quad (\text{VIII.13})$$

iar frecvențele corespunzătoare tranzițiilor sunt

$$\begin{aligned} \nu_a &= \frac{(1 - \sigma_1) g_1 \mu_n B_0}{h} + \frac{J}{h} \\ \nu_b &= \frac{(1 - \sigma_1) g_1 \mu_n B_0}{h} \\ \nu_c &= \frac{(1 - \sigma_1) g_1 \mu_n B_0}{h} - \frac{J}{h} \end{aligned} \quad (\text{VIII.14})$$

Rezultă că semnalul de rezonanță al nucleelor de hidrogen din grupul CH_3 este scindat în trei componente, corespunzător frecvențelor

$$\begin{aligned} \nu_a &= \nu_0 + J' \\ \nu_b &= \nu_0 \\ \nu_c &= \nu_0 - J' \end{aligned} \quad (\text{VIII.15})$$

unde J' este constanta de cuplaj exprimată în unități de frecvență (Hz)

$$J' = \frac{J}{h} \quad (\text{VIII.16})$$

Intensitățile celor trei componente sunt în raportul

$$I_a : I_b : I_c = 1 : 2 : 1 \quad (\text{VIII.17})$$

corespunzător ponderilor statistice ale nivelurilor (egale cu gradul de degenerare).

Rezultă că separarea, pe scala frecvenței, între două componente de structură fină consecutive este tocmai constanta de cuplaj J' , din care se poate calcula constanta J , cu relația

$$J = J' h \quad (\text{VIII.18})$$

Un element important este că J este independentă de intensitatea câmpului magnetic extern și de frecvența la care lucrează instalația de rezonanță (de înaltă rezoluție), fiind o caracteristică a moleculei din care fac parte nucleele studiate.

În mod analog, se poate demonstra că semnalul de rezonanță al nucleelor de hidrogen din grupul CH_2 este descompus de nucleele de hidrogen din grupul alăturat CH_3 în patru componente, ale căror intensități sunt în raportul

$$I_a : I_b : I_c : I_d = 1 : 3 : 3 : 1 \quad (\text{VIII.19})$$

Din structura multiplului, valoarea constantei de cuplaj și intensitățile relative ale componentelor liniilor care formează structura fină, se pot stabili grupurile funcționale cu care interacționează nucleul a cărui rezonanță este studiată.

Există situații în care nu se observă structura fină spin-spin, deși în moleculă există grupuri funcționale care ar justifica o astfel de despicare a liniilor de rezonanță.

Astfel, în spectrul etanolului (Spectrul S3 - Figura VIII.4.c), semnalul nucleului de hidrogen din grupul OH nu este scindat de nucleele grupului alăturat CH_2 . Aceasta se datorează schimbului rapid al protonului (nucleul de hidrogen) hidroxilic, sub influența catalizatorilor H^+ și OH^- , care pot exista în probele de etanol (etanolul este o moleculă puternic polară, a cărei activitate chimică se datorează grupului hidroxil). Ca urmare a acestui schimb, protonul din grupul OH aparține, pentru diferite intervale de timp, diferitelor molecule de etanol din probă. Deoarece schimbul chimic este rapid, efectele magnetice ale tuturor configurațiilor spinilor din grupul CH_2 sunt mediate, observându-se o singură linie RMN.

Dacă etanolul este foarte pur, fără urme de alte substanțe, linia grupului OH apare sub formă de triplet (Spectrul S2 - Figura VIII.4.b).

VIII.A.2.3 Semnalele RMN integrate

Aria cuprinsă sub curba de rezonanță a unui semnal RMN este proporțională cu energia absorbită de sistem la acea valoare a frecvenței, ceea ce înseamnă că este proporțională și cu numărul de nuclee care participă la absorbție.

Această arie este caracteristică pentru o substanță dată, astfel încât, dacă nucleele dau un semnal mai larg, acesta are o amplitudine mai mică, și invers.

Aria semnalelor de rezonanță, sau așa-numita intensitate I , se obține prin integrarea spectrelor RMN (Figura VIII.3).

Din semnalele integrate se pot determina, astfel, valori I_i , care sunt proporționale cu numărul de nuclee N_i din grupul care dă semnalul de rezonanță în poziția respectivă, unde indicele simbolurilor se referă la substanța sau la grupul chimic i din amestec.

Valorile citite nu au caracter absolut, deoarece depind de valoarea amplificării în circuitul de înregistrare și de durata de înregistrare a spectrului. Astfel, ariile semnalelor I_i trebuie comparate ca valori relative, fiind în același raport ca numărul N_i al diferitelor categorii de nuclee echivalente

$$I_1 : I_2 : \dots : I_i : \dots = N_1 : N_2 : \dots : N_i : \dots \quad (\text{VIII.20})$$

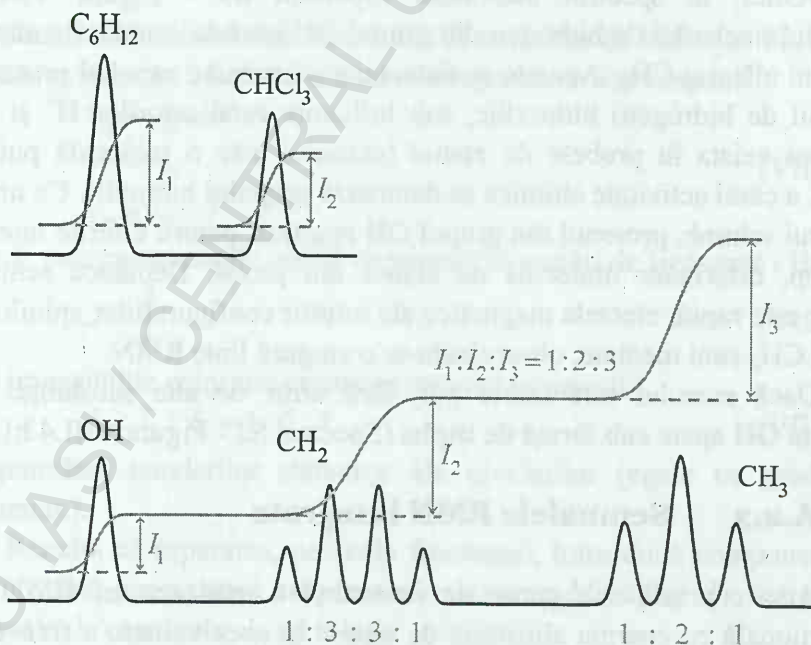


Figura VIII.3

Determinarea intensităților semnalelor RMN din spectrele integrate

Dacă se compară intensitățile semnalelor de rezonanță date de nuclee din substanțe diferite, în amestec, trebuie avut în vedere că raportul intensităților I_i depinde atât de concentrația c_i a substanțelor, cât și de numărul de nuclee N_i dintr-o moleculă dată, sub forma

$$I_1 : I_2 : \dots : I_i : \dots = (N_1 c_1) : (N_2 c_2) : \dots : (N_i c_i) : \dots \quad (\text{VIII.21})$$

VIII.B Lucrare de laborator. Aplicații

Prelucrarea unor spectre moleculare RMN de înaltă rezoluție și corelarea acestora cu structura chimică a moleculelor

În această lucrare de laborator se propun spre analiză spectre obținute la un spectrometru RMN de înaltă rezoluție, la frecvențele de lucru 80 MHz și 60 MHz. Speciile studiate sunt nucleele de hidrogen ^1H .

În toate cazurile proba etalon este TMS. Semnalul acestei probe apare în marginea spectrului, aceasta considerându-se poziția „zero” a scalei.

Spectrul S1 (80 MHz) (Figura VIII.4.a) este obținut pentru un amestec de cinci substanțe, prezentate în Tabelul VIII.1.

- Să se justifice faptul că aceste substanțe, așa cum se observă pe spectrul S1, dau câte un singur semnal de rezonanță (o singură linie). Să se determine deplasările chimice δ pentru fiecare substanță. Să se compare ecranarea nucleelor de hidrogen în cele cinci substanțe, făcând referire și la substanța etalon.
- Pe baza relației (VIII.21), să se deducă formula pentru calculul concentrației diferitelor componente dintr-un amestec de substanțe

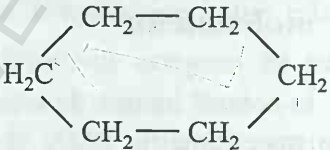
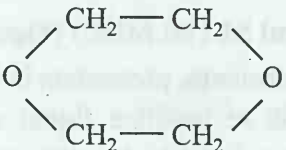
$$c_i(\%) = \frac{\frac{I_i}{N_i} M_i}{\sum_{i=1}^k \frac{I_i}{N_i} M_i} \cdot 100\% \quad (\text{VIII.22})$$

LUCRAREA VIII

unde c_i reprezintă concentrația, I_i intensitatea (aria semnalului de rezonanță), N_i numărul de nuclee de hidrogen, iar M_i masa molară a substanței i dintr-un amestec de k substanțe.

- c) Să se utilizeze relația (VIII.22) pentru a determina, folosind curbele integrate de pe spectrul S1, concentrația c_i a fiecărei substanțe din amestecul de cinci substanțe studiat.

Tabel VIII.1 Amestec de substanțe care conțin nuclee ^1H

Nr. crt.	Substanța	Structura chimică
1	ciclohexan	
2	acetona	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
3	1,4-dioxan	
4	diclormetan (clorură de metilen)	CH_2Cl_2
5	cloroform (triclormetan)	CHCl_3

Spectrul S2 (80 MHz) (Figura VIII.4.b) este obținut pentru alcool etilic absolut $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

- a) Să se determine deplasările chimice δ ale celor trei grupuri funcționale (CH_3 , CH_2 , OH). Ce se poate spune despre ecranarea nucleelor de hidrogen din diferitele grupuri?
- b) Să se determine constantele de cuplaj J .
- c) Să se analizeze spectrele integrate și să se determine cu ajutorul acestora numărul de nuclee de hidrogen N_i din fiecare grup funcțional.

Spectrul S3 (60 MHz) (Figura VIII.4.c) este obținut pentru alcool etilic cu urme de acid clorhidric HCl .

- a) Să se efectueze aceleași determinări, ca în cazul spectrului S2.
- b) Să se compare rezultatele obținute pentru cele două spectre (S2 și S3) și să se explice influența HCl asupra liniei OH .

Spectrul S4 (80 MHz) (Figura VIII.4.d) este obținut pentru alcool metilic CH_3OH , la diferite valori ale temperaturii.

- a) Să se studieze poziția semnalelor RMN, corespunzătoare grupurilor CH_3 și OH , la temperaturile date și să se reprezinte grafic deplasările chimice δ în funcție de temperatură. Să se discute rezultatul obținut.
- b) Să se studieze spectrele integrate și să se determine cu ajutorul acestora numărul de nuclee de hidrogen N_i din fiecare grup funcțional.

Spectrul S5 (60 MHz) (Figura VIII.4.e) este obținut pentru etilbenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$.

- a) Să se analizeze spectrul RMN și să se precizeze câte grupuri funcționale are substanța analizată.
- b) Să se măsoare deplasările chimice δ ale grupurilor funcționale observate.
- c) Să se analizeze structura multipleților și să se determine constantele de cuplaj J .
- d) Cu ajutorul elementelor determinate la punctele a), b) și c) și folosind spectrul integrat, să se identifice grupurile funcționale ale moleculei de etilbenzen, în corelație cu semnalele din spectru.

LUCRAREA VIII

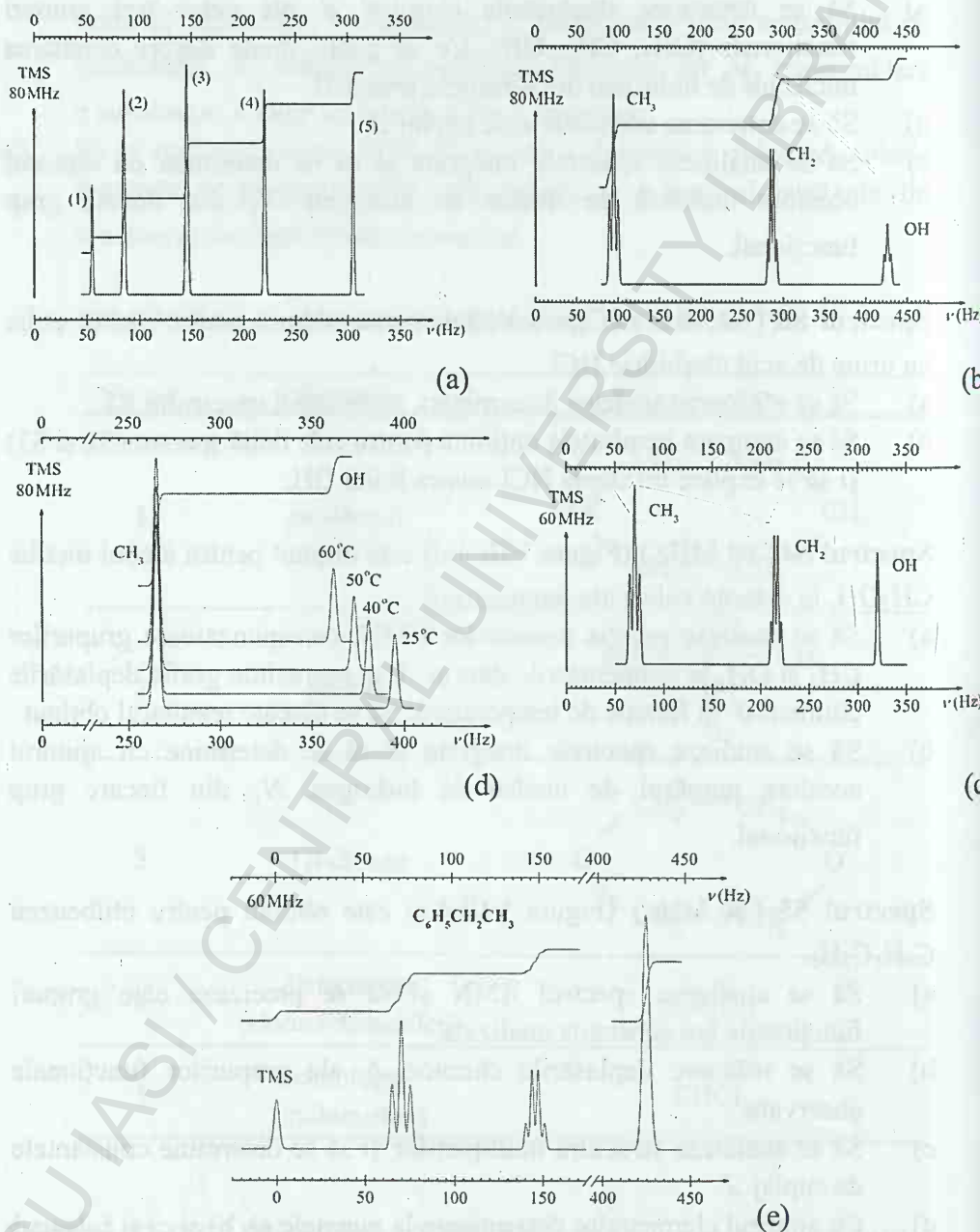


Figura VIII.4

Spectre RMN de înaltă rezoluție ale unor substanțe simple, ce conțin nuclee de hidrogen

PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

DETERMINAREA SUSCEPTIBILITĂȚII MAGNETICE ȘI A MOMENTULUI MAGNETIC PROPRIU AL MOLECULELOR

IX.A *Elemente de teorie*

IX.A.1 **Momentul magnetic și susceptibilitatea magnetică**

Proprietățile magnetice ale substanțelor se datorează momentelor magnetice ale constituenților lor atomici, interacțiunilor între momentele magnetice ale acestor particule, precum și interacțiunilor dintre momentele magnetice ale particulelor și un câmp magnetic extern.

În cele ce urmează, se va face referire la molecule, însă multe din aspectele descrise sunt valabile, în general, pentru sistemele atomice (atomi, ioni, molecule).

O moleculă posedă, în primul rând, un moment magnetic de natură electronică. Momentul magnetic electronic este rezultanta momentelor magnetice, orbitale și de spin, ale tuturor electronilor moleculei.

Rezultă, de aici, două situații. Rezultanta, prin compunere vectorială, a momentelor magnetice poate fi diferită sau nu de zero.

În cazul când rezultanta este diferită de zero, se spune că molecula posedă un *moment magnetic propriu* sau un *moment magnetic permanent*.

Această mărime stă la baza clasificării moleculelor, din punct de vedere al proprietăților lor magnetice, în două categorii.

LUCRAREA IX

- *Moleculele paramagnetice* - au moment magnetic propriu, $\vec{\mu} \neq 0$.
- *Moleculele diamagnetice* - nu au moment magnetic propriu, $|\vec{\mu}| = 0$.

Substanțele formate din molecule paramagnetice se numesc *substanțe paramagnetice*, iar cele formate din molecule diamagnetice se numesc *substanțe diamagnetice*.

Există și o a treia categorie de substanțe, *substanțele feromagnetice*, dar pentru acestea nu există un corespondent în categoria moleculelor. Conținutul atomic (atomi sau molecule) ai cristalelor feromagnetice sunt, într-adevăr, la nivel individual (în stare izolată), paramagnetici, dar la nivel de sistem cu număr mare de particule, adică în substanță, conduc la proprietăți particulare, descrise printr-un formalism cuantic.

- ♦ Denumirea de *moment magnetic propriu*, referitoare la momentul magnetic electronic, deși utilizată curent, constituie un abuz de limbaj. Riguros, moment propriu înseamnă moment de spin, pe când în cazul descrierii proprietăților magnetice ale moleculelor este vorba de un moment propriu rezultat din compunerea atât a momentelor de spin, cât și a celor orbitale. Cele două noțiuni trebuie înțelese corect, putând fi deosebite în funcție de context.
- ♦ Notația $|\vec{\mu}|$ se referă la mărimea momentului magnetic, fiind utilizată pentru a evita confuzia cu permeabilitatea magnetică, notată, de obicei, μ .

În majoritatea cazurilor, momentele magnetice orbitale ale electronilor se compensează reciproc, astfel încât momentul magnetic propriu este numai rezultanta momentelor magnetice de spin. În general, substanțele sunt paramagnetice, dacă atomii constituenți sau moleculele constitutive au *electroni cu spin necompensat*.

Pentru caracterizarea stării magnetice a unei substanțe, se folosește mărimea numită *magnetizație*, notată $\vec{M}$, definită ca *momentul magnetic al unității de volum*. $\vec{M}$ este, atunci, rezultanta momentelor magnetice ale tuturor moleculelor din unitatea de volum a substanței.

Dacă se consideră o substanță plasată într-un câmp magnetic de intensitate $\vec{H}$, inducția magnetică în interiorul substanței este

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (\text{IX.1})$$

unde μ_r este permeabilitatea magnetică relativă a substanței și μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului.

Toți vectorii din relația (IX.1) au aceeași direcție, astfel că se poate scrie simplu

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_r \mu_0 H \quad (\text{IX.2})$$

de unde rezultă că permeabilitatea magnetică relativă este

$$\mu_r = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (\text{IX.3})$$

Susceptibilitatea magnetică este definită ca raportul dintre magnetizație și intensitatea câmpului magnetic, conform relației

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{IX.4})$$

de unde rezultă

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (\text{IX.5})$$

Se poate arăta că, pentru substanțele paramagnetice și, respectiv, cele diamagnetice

$$\begin{array}{ll} \text{paramagnetic} & B > \mu_0 H, \mu_r > 1, \chi > 0 \\ \text{diamagnetic} & B < \mu_0 H, \mu_r < 1, \chi < 0 \end{array} \quad (\text{IX.6})$$

însă, pentru ambele tipuri de substanțe, $|\chi| < 1$.

În general, $|\chi_{\text{diamagnetic}}| < 10^{-5}$. Pentru substanțele paramagnetice, χ are, de asemenea, valori mici, fiind însă mai mare decât în cazul substanțelor diamagnetice, tipic $\chi_{\text{paramagnetic}} \sim 10^{-4}$. Ordinele de mărime pot varia, însă, destul de mult, în special pentru substanțele paramagnetice.

În prezența unui câmp magnetic puternic, substanțele diamagnetice sunt respinse slab de către câmp, iar substanțele paramagnetice sunt atrase slab de către acesta. Acest comportament corespunde faptului că χ are valori mici pentru ambele tipuri de substanțe, dar de semne opuse.

Susceptibilitatea definită în relația (IX.4) este o mărime adimensională. Însă, ceea ce se notează simplu cu χ este, de fapt, *susceptibilitatea volumică*.

LUCRAREA IX

În practică, se folosește curent și *susceptibilitatea masică*, notată χ_g , definită ca susceptibilitatea magnetică a unității de masă a substanței, de unde rezultă

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (\text{IX.7})$$

unde ρ este densitatea substanței.

O altă mărime folosită curent este *susceptibilitatea molară*, notată χ_m , care reprezintă susceptibilitatea magnetică a unui mol de substanță, de unde rezultă

$$\chi_m = \chi_g A = \chi \frac{A}{\rho} \quad (\text{IX.8})$$

unde A este masa molară, simbolul fiind utilizat pentru a evita confuzia cu magnetizația (în chimie, A reprezintă, de obicei, masa atomică, iar M , masa molară).

χ_g se exprimă în SI în m^3/kg , iar în sistemul cgs („centimetru-gram-secundă”), folosit des în practică, în cm^3/g . χ_m se exprimă în SI în m^3/kmol , iar în unități cgs în cm^3/mol .

IX.A.2 Susceptibilitatea substanțelor paramagnetice

Teoria elementară a paramagnetismului, elaborată de Langevin, conduce la următoarea expresie pentru magnetizație

$$M = \frac{n_0 |\bar{\mu}|^2 B}{3KT} \quad (\text{IX.9})$$

unde n_0 este numărul de sisteme atomice (atomi, molecule, ioni) din unitatea de volum, $|\bar{\mu}|$ mărimea momentului magnetic propriu al unui sistem atomic (atom, moleculă, ion) din acea substanță, T temperatura absolută, iar K este constanta lui Boltzmann.

Din relațiile (IX.4) și (IX.9) se obține, pentru susceptibilitatea substanțelor paramagnetice $\chi_{\text{paramagnetic}}$, expresia

$$\chi_{paramagnetic} = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 n_0 |\bar{\mu}|^2}{3KT} \quad (IX.10)$$

iar pentru susceptibilitatea paramagnetică molară

$$\chi_{m,paramagnetic} = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 N_A |\bar{\mu}|^2}{3kT} \quad (IX.11)$$

unde N_A este numărul lui Avogadro.

Susceptibilitatea paramagnetică este o mărime pozitivă și depinde de temperatură.

Determinarea experimentală a susceptibilității magnetice a substanțelor paramagnetice permite obținerea, prin calcul, a momentului magnetic propriu al atomilor sau moleculelor substanței respective.

IX.A.3 Determinarea experimentală a susceptibilității magnetice a unei probe lichide

Susceptibilitatea unui lichid sau a unui compus în soluție se poate determina studiind acțiunea câmpului magnetic asupra probei lichide, când aceasta este plasată în câmp magnetic neuniform.

Dacă proba de studiat se introduce într-un tub în formă de U, iar asupra unuia din brațele tubului acționează un câmp magnetic de inducție B , se produce o deplasare a lichidului din tub, în sus sau în jos, în funcție de semnul susceptibilității magnetice a substanței respective. Soluțiile diamagnetice ($\chi < 0$) sunt respinse spre regiunea unde inducția magnetică este mai mică, iar cele paramagnetice ($\chi > 0$) sunt atrase spre regiunea cu inducție mai mare.

Deplasarea meniscului în brațul tubului aflat în câmp, pe distanța Δx (față de poziția inițială), conduce la o deplasare a meniscului din celălalt braț tot cu Δx , iar denivelarea totală, adică diferența de nivel între cele două brațe ale tubului (Figura IX.1), este

$$h = 2\Delta x \quad (IX.12)$$

Pentru a calcula denivelarea h se ține seama de conservarea energiei în sistem. Lucrul mecanic, efectuat de forța magnetică, la deplasarea meniscului pe distanța Δx , este egal cu lucrul mecanic, efectuat de forța de greutate, la deplasarea pe aceeași distanță

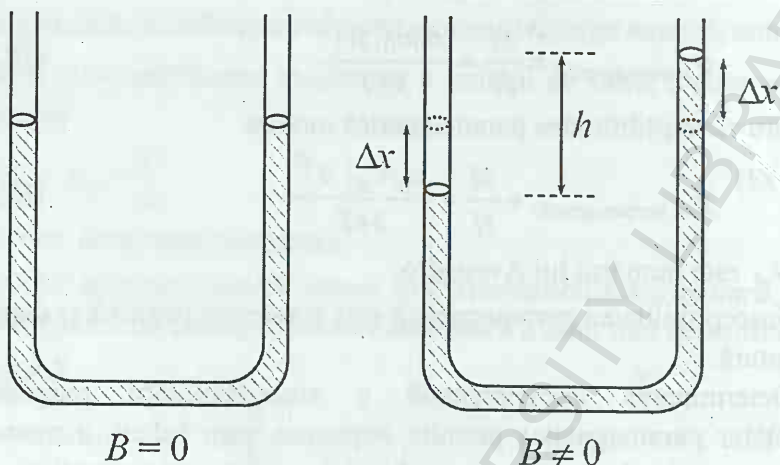


Figura IX.1

Deplasarea coloanei de lichid, sub acțiunea câmpului magnetic, într-un tub în formă de U

$$L_{\text{magnetic}} = L_{\text{greutate}} \quad (\text{IX.13})$$

Lucrul mecanic efectuat de forța magnetică este

$$L_{\text{magnetic}} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{lichid}} - \mu_{\text{aer}}) H^2 S \Delta x \quad (\text{IX.14})$$

sau

$$L_{\text{magnetic}} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{lichid}} - \mu_{\text{aer}}) \frac{B^2}{\mu_{\text{aer}}} S \Delta x \quad (\text{IX.15})$$

unde μ_{lichid} și μ_{aer} sunt permeabilitățile magnetice ale lichidului, respectiv aerului de deasupra meniscului, H intensitatea câmpului magnetic, B inducția magnetică maximă, în absența substanței, în regiunea unde are loc deplasarea meniscului, S aria secțiunii coloanei de lichid.

Lucrul mecanic efectuat de forța de greutate este

$$L_{\text{greutate}} = -mg(-\Delta x) = \rho Shg \Delta x \quad (\text{IX.16})$$

unde h este denivelarea totală a lichidului în tub.

Relația (IX.13) devine

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{lichid}} - \mu_{\text{aer}}) \frac{B^2}{\mu_{\text{aer}}} S \Delta x = \rho Shg \Delta x \quad (\text{IX.17})$$

sau

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{lichid}} - \mu_{\text{aer}}) \frac{B^2}{\mu_{\text{aer}}^2} = \rho gh \quad (\text{IX.18})$$

de unde se obține permeabilitatea magnetică a lichidului

$$\mu_{\text{lichid}} = 2\rho gh \frac{\mu_{\text{aer}}^2}{B} + \mu_{\text{aer}} \quad (\text{IX.19})$$

Cum $h = 2\Delta x$ și $\mu_{\text{aer}} = \mu_0$, susceptibilitatea magnetică a probei studiate este

$$\chi_{\text{lichid}} = \mu_r - 1 = \frac{\mu_{\text{lichid}}}{\mu_0} - 1 = \frac{4\mu_0 \rho g \Delta x}{B^2} \quad (\text{IX.20})$$

unde μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$).

IX.B Lucrare de laborator. Aplicații

Determinarea experimentală a susceptibilității magnetice pentru sulfat de nichel și acetonă.

Calculul momentului magnetic al moleculei de sulfat de nichel (NiSO_4)

În această lucrare de laborator se propune determinarea susceptibilității magnetice pentru acetonă, lichid diamagnetic, și pentru sulfatul de nichel, substanță paramagnetică, utilizând metoda descrisă în secțiunea precedentă. Pentru substanța paramagnetică se calculează momentul magnetic al moleculei.

IX.B.1 Mod de lucru

- Se pregătesc lichidele de studiat: acetonă pură și soluții de sulfat de nichel de diferite concentrații (10%, 20% și 30%). Soluțiile de sulfat de nichel trebuie preparate ținând seama de formula completă a compusului ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

- Lichidele se introduc, pe rând, într-un tub în formă de U (Figura IX.2). Manevra se efectuează cu atenție, pentru a nu introduce aer (coloana de lichid să nu fie segmentată).
- Se realizează circuitul electric de alimentare a electromagnetului utilizat pentru producerea câmpului magnetic neuniform, care cuprinde o sursă de tensiune variabilă, 0–90 V c.c., care poate susține un curent electric de câțiva amperi, și un ampermetru.
- Se așază tubul cu unul din brațe între polii electromagnetului, iar cu celălalt în dreptul vizorului unui proiector (acesta se folosește în loc de microscop pentru observarea deplasării meniscului). Nivelul lichidului în tub și înălțimea brațelor tubului se reglează astfel încât meniscurile din cele două brațe să se afle în zona de câmp magnetic maxim și, respectiv, în zona de vizualizare a proiectorului (Figura IX.2).

La aplicarea câmpului magnetic, datorat trecerii curentului electric prin electromagnet, se produce o deplasare a lichidului din tub. Meniscul din brațul aflat între polii electromagnetului urcă sau coboară, în funcție de semnul susceptibilității magnetice a lichidului studiat.

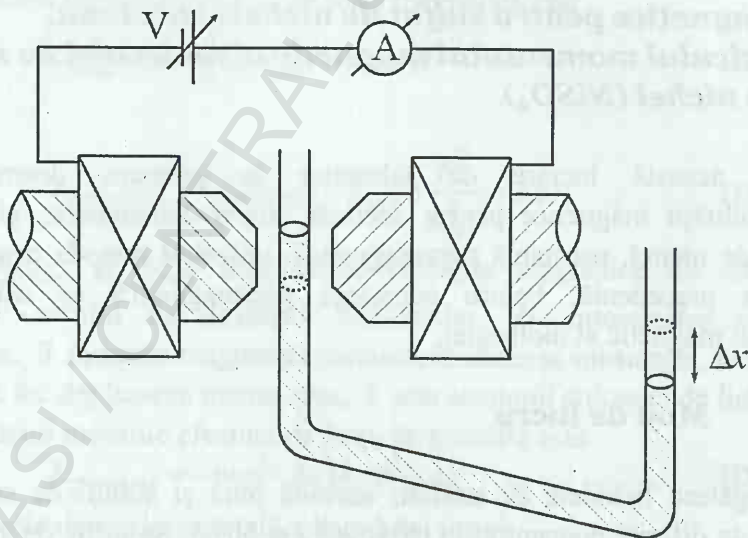


Figura IX.2

Schema dispozitivului experimental pentru determinarea susceptibilității magnetice a unei probe lichide

Proiectorul formează imaginea meniscului pe un ecran prevăzut cu o scală gradată, pe care se pot urmări cu precizie micile deplasări ale nivelului lichidului. Scala ecranului trebuie etalonată în prealabil, folosind un etalon de lungime, de exemplu o riglă transparentă.

IX.B.3 Măsurători și calcule

Se notează poziția inițială a meniscului și apoi pozițiile acestuia pentru diferite valori ale curentului electric I , măsurat cu un ampermetru. Se calculează deplasările Δx .

Inducția câmpului magnetic B se obține din relația cunoscută

$$B = K \cdot I \quad (\text{IX.21})$$

unde constanta $K = 0,4 \text{ T/A}$.

Susceptibilitatea χ_{solutie} se determină cu ajutorul relației (IX.20), care, scrisă sub forma

$$\Delta x = \frac{\chi_{\text{solutie}}}{4\mu_0\rho_{\text{solutie}}g} B^2 \quad (\text{IX.22})$$

descrie dependența $\Delta x = f(B^2)$ și este ecuația unei drepte

$$\Delta x = a \cdot B^2 \quad (\text{IX.23})$$

având panta

$$a = \frac{\chi_{\text{solutie}}}{4\mu_0\rho_{\text{solutie}}g} \quad (\text{IX.24})$$

Se reprezintă grafic dependența $\Delta x = f(B^2)$ și se fitează cu o dreaptă care trece prin origine ($\Delta x = 0$ pentru $B = 0$). Din panta dreptei se calculează susceptibilitatea

$$\chi_{\text{solutie}} = 4\mu_0\rho_{\text{solutie}}g \cdot a \quad (\text{IX.25})$$

Se fac determinări pentru acetona și pentru cele trei soluții de sulfat de nichel, rezultând astfel χ_{acetona} , $\chi_{10\%}$, $\chi_{20\%}$ și $\chi_{30\%}$, unde χ_{acetona} reprezintă direct susceptibilitatea magnetică a substanței respective.

Susceptibilitatea magnetică a soluțiilor este, însă, legată de susceptibilitatea magnetică a componentelor din soluție, prin așa-numita regulă de aditivitate

$$\chi_{\text{solutie}} = c_{\text{NiSO}_4} \cdot \chi_{\text{NiSO}_4} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IX.26})$$

sau

$$\chi_{\text{solutie}} = c_{\text{NiSO}_4} \cdot \chi_{\text{NiSO}_4} + (1 - c_{\text{NiSO}_4}) \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IX.27})$$

unde c_{NiSO_4} este concentrația soluției și $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -9 \cdot 10^{-6}$ este susceptibilitatea magnetică a apei (apa este un lichid diamagnetic).

Cunoscând $\chi_{10\%}$, $\chi_{20\%}$ și $\chi_{30\%}$ se poate calcula, din ecuația (IX.27), susceptibilitatea sulfatului de nichel, iar din valorile rezultate pentru cele trei soluții se calculează valoarea medie χ_{NiSO_4} .

Se utilizează, apoi, relația (IX.8) pentru a calcula susceptibilitatea molară χ_{m, NiSO_4} , iar din relația (IX.11) se calculează momentul magnetic al moleculei $|\bar{\mu}|_{\text{NiSO}_4}$, dat de

$$|\bar{\mu}|_{\text{NiSO}_4} = \left(\frac{3kT \cdot \chi_{m, \text{NiSO}_4}}{\mu_0 N_A} \right)^{1/2} \quad (\text{IX.28})$$

Se discută rezultatele obținute.

Pentru calcule se dau:

$$\rho_{\text{acetona}} = 791 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{NiSO}_4} = 2070 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{10\%} = 1055 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{20\%} = 1120 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{30\%} = 1170 \text{ kg/m}^3$$

SPECTRELE MOLECULELOR

ANALIZA SPECTRELOR DE ROTAȚIE ȘI OSCILAȚIE-ROTAȚIE ALE MOLECULEI DE ACID CLORHIDRIC (HCl)

X.A Elemente de teorie

Spectroscopia a jucat și joacă un rol crucial în înțelegerea și elucidarea problemelor de structură și dinamică moleculară. În particular, analiza spectroscopică a avut un rol esențial în dezvoltarea mecanicii cuantice, fiind și în momentul de față una dintre cele mai utile metode pentru studiul structurii moleculelor și al legăturilor chimice.

De-a lungul anilor, a fost dezvoltat un număr impresionant de tehnici spectroscopice, cum sunt spectroscopia în ultraviolet-vizibil (UV-VIS), în infraroșu (IR), în microunde, spectroscopia Raman, spectroscopia de fotoelectroni, rezonanța electronică de spin (RES), rezonanța magnetică nucleară (RMN) ș.a., care oferă date în corelație cu efectele radiației, din domeniul spectral în care operează, asupra atomilor și moleculelor substanței analizate.

X.A.1 Spectrele moleculelor

Diagrama energetică a moleculei cuprinde un număr mult mai mare de niveluri energetice, în comparație cu cea a unui atom.

În cazul atomului, se poate considera nucleul fix, plasat în originea sistemului de coordonate, fiind descrisă numai mișcarea electronilor față de nucleu, astfel încât atomul este caracterizat numai prin *niveluri energetice electronice*.

O moleculă prezintă, însă, grade de libertate în plus față de un atom, deoarece nucleele (o moleculă conține minimum două nuclee) se pot deplasa unele în raport cu altele.

Într-o moleculă, nucleele pot *oscila* față de pozițiile date de configurația de echilibru, corespunzătoare energiei minime a moleculei, iar structura constituită din nuclee se poate *roti* în jurul unor axe care trec prin centrul de masă al acesteia.

Într-o moleculă, *mișcările de oscilație și rotație ale nucleelor* se adaugă *mișcării electronilor* în câmpul creat de nuclee. Energia fiecăreia dintre aceste mișcări este cuantificată, astfel încât o moleculă este caracterizată, în ordinea descrescătoare a energiilor, prin *niveluri electronice, niveluri de oscilație și niveluri de rotație*.

Într-o tratare precisă, trebuie luate în considerare și cuplajele (interacțiunile) dintre cele trei tipuri de mișcări, ceea ce complică tabloul stărilor energetice moleculare.

Însă, într-o primă aproximație, descrierea stărilor de mișcare și interpretarea spectrelor moleculelor se face suficient de bine prin separarea celor trei tipuri de mișcări.

Se consideră, atunci, că o moleculă este caracterizată prin trei tipuri de niveluri energetice.

- *Niveluri electronice*, asociate mișcării electronilor din moleculă, având energii E_e de ordinul câtorva eV, tipic 1–10 eV;
- *Niveluri de oscilație*, asociate mișcării de oscilație a nucleelor, având energii E_{osc} de ordinul 10^{-2} – 10^{-1} eV;
- *Niveluri de rotație*, asociate mișcării de rotație a structurii constituite din nuclee, având energii E_{rot} de ordinul 10^{-4} – 10^{-3} eV.

În această aproximație, energia totală E a unei molecule poate fi scrisă drept suma energiilor corespunzătoare celor trei tipuri de mișcări

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot} \quad (X.1)$$

Disponerea nivelurilor energetice ale unei molecule este reprezentată schematic în Figura X.1.

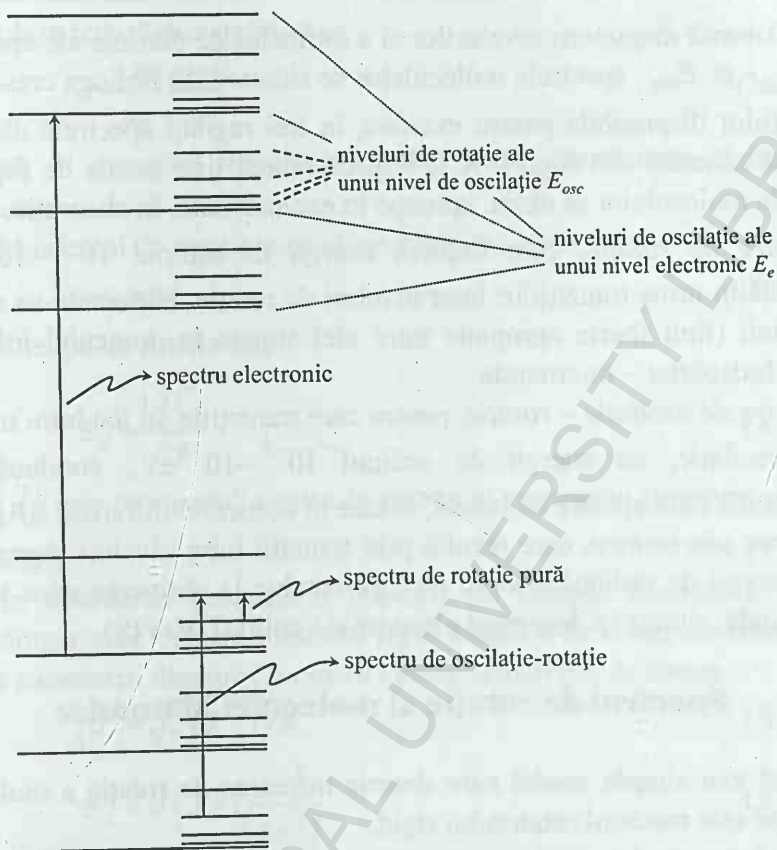


Figura X.1

Reprezentare schematică a diagramei energetice a unei molecule și a tranzițiilor între niveluri, figurate în absorbție, care conduc la obținerea spectrelor moleculelor

- Molecula are un ansamblu de niveluri electronice.
- Fiecare nivel electronic E_e cuprinde un ansamblu de niveluri de oscilație, astfel încât nivelurile de oscilație pot fi considerate *structura fină a unui nivel electronic*.
- Fiecare nivel de oscilație E_{osc} cuprinde un ansamblu de niveluri de rotație, astfel încât nivelurile de rotație pot fi considerate *structura fină a unui nivel de oscilație*.

Datorită dispunerii nivelurilor și a ordinelor de mărime ale energiilor E_e , E_{osc} și E_{rot} , spectrele moleculelor se situează, în ordinea crescătoare a energiilor disponibile pentru excitare, în trei regiuni spectrale distincte, conform schemei din Figura X.1. Reprezentarea ține seama de faptul că spectrele moleculelor se obțin, aproape în exclusivitate, în absorbție.

- *Spectre de rotație*, care implică energii de ordinul 10^{-4} – 10^{-3} eV, rezultă în urma tranzițiilor între niveluri de rotație, obținându-se spectre de linii (linii foarte apropiate între ele) situate în domeniul infraroșu (IR) îndepărtat – microunde.
- *Spectre de oscilație – rotație*, pentru care tranzițiile au loc între niveluri de oscilație, cu energii de ordinul 10^{-2} – 10^{-1} eV, conducând la obținerea unor spectre de bandă, situate în domeniul infraroșu (IR).
- *Spectre electronice*, care rezultă prin tranziții între niveluri electronice, cu energii de ordinul câtorva eV, ce conduc la obținerea unor spectre de bandă, situate în domeniul ultraviolet-vizibil (UV-VIS).

X.A.2 Spectrul de rotație al moleculei biatomice

Cel mai simplu model care descrie mișcarea de rotație a moleculei biatomice este modelul rotatorului rigid.

În acest model, rotația sistemului alcătuit din cele două nuclee ale moleculei, în jurul unei axe care trece prin centrul de masă al acestuia, conform reprezentării schematice din Figura X.2, este înlocuită cu rotația unui corp punctiform, de masă egală cu masa redusă a sistemului μ , aflat la distanță fixă de centrul de rotație, egală cu distanța internucleară de echilibru R_0 .

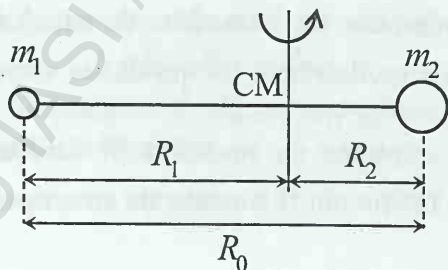


Figura X.2

Reprezentare schematică a mișcării de rotație a moleculei biatomice

Masa redusă este definită ca

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{X.2})$$

unde m_1 și m_2 sunt masele celor doi atomi constituenți ai moleculei biatomice.

Momentul de inerție asociat mișcării de rotație este

$$I = \mu R_0^2 \quad (\text{X.3})$$

Energia de rotație este

$$E_J = \frac{|\bar{J}|^2}{2I} \quad (\text{X.4})$$

unde $|\bar{J}|$ este momentul cinetic de rotație al sistemului (momentul cinetic unghiular).

În abordarea cuantică a mișcării de rotație, rezolvarea ecuației Schrödinger care descrie rotatorul rigid conduce la relații de cuantificare pentru parametrii dinamici moment cinetic și energie, de forma

$$|\bar{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad (\text{X.5})$$

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{X.6})$$

unde J este numărul cuantic de rotație, cu valori

$$J = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{X.7})$$

- ♦ Prin simbolurile $|\bar{J}|$ și J pentru momentul cinetic și, respectiv, numărul cuantic de rotație, se evită abuzul de notație. Mai precis, $|\bar{J}|$ reprezintă mărimea momentului cinetic. Convenția generală de notație, în mecanica cuantică, folosește același simbol pentru momentul cinetic și numărul cuantic asociat, pentru momentul cinetic fiind introdus un caracter cu linie mai groasă, de exemplu, ca în relația $J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$. Această notație poate fi, uneori, mai greu de urmărit.

Energia de rotație se exprimă și sub forma

$$E_J = J(J+1) \hbar B_0 \quad (\text{X.8})$$

unde B_0 este constanta de rotație a moleculei, dată de

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (\text{X.9})$$

Energia de rotație a unei molecule este de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV, așa cum se poate verifica prin înlocuiri numerice în relațiile de mai sus.

Spectrul de rotație rezultă în urma tranzițiilor între niveluri de rotație, conform regulii de selecție pentru numărul cuantic de rotație

$$\Delta J = \pm 1 \quad (\text{X.10})$$

care arată că sunt permise tranziții radiative numai între niveluri de rotație consecutive, $J \rightarrow J+1$.

Nivelurile de rotație consecutive $J, J+1$ sunt separate în energie cu

$$\Delta E_{J,J+1} = E_{J+1} - E_J = 2(J+1)hB_0 \quad (\text{X.11})$$

astfel încât spectrele de rotație sunt constituite din linii echidistante, situate în domeniul IR îndepărtat – microunde, având frecvențele

$$\nu_{J,J+1} = \frac{\Delta E_{J,J+1}}{h} = 2(J+1)B_0 \quad (\text{X.12})$$

Separarea, în frecvență, între două linii consecutive ale spectrului, este constantă

$$\Delta \nu = 2B_0 \quad (\text{X.13})$$

Figura X.3 prezintă o diagramă a nivelurilor de rotație, a tranzițiilor și a spectrului de rotație rezultat pentru o moleculă biatomică tipică.

- ◆ Pentru stări de rotație de energie ridicată, datorită efectului de întindere centrifugală (nucleele nu sunt absolut fixe, astfel încât distanța internucleară se mărește odată cu creșterea energiei), în expresia energiei de rotație se introduce un termen de corecție

$$E_J = J(J+1)hB_0 - [J(J+1)]^2 hD_0$$

în care D_0 este constanta de întindere centrifugală.

Datorită termenului de corecție, liniile spectrului de rotație nu mai sunt echidistante, ci încep să se apropie între ele, odată cu creșterea numărului cuantic J . Efectul este, însă, semnificativ numai pentru valori mari ale lui J , deoarece constanta D_0 are valori foarte mici ($D_0 < 10^{-4} B_0$).

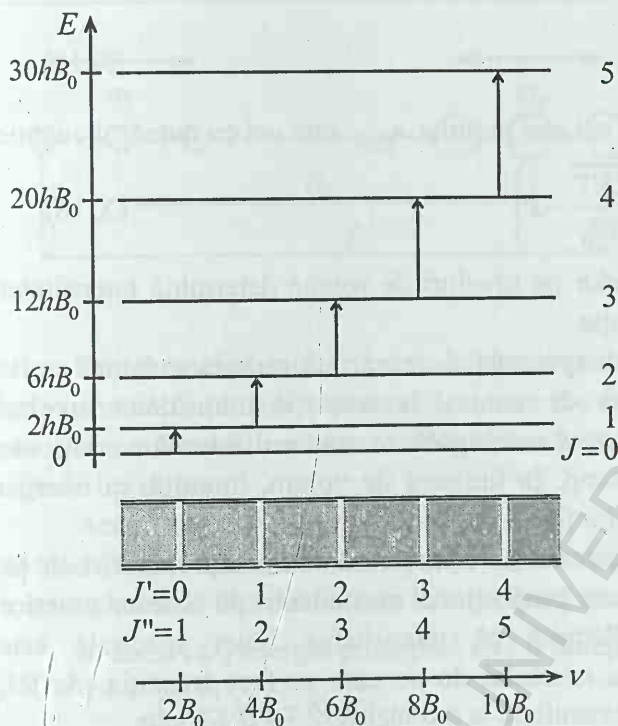


Figura X.3

Diagrama nivelurilor de rotație, cu tranzițiile radiative între acestea, în absorbție, și reprezentarea schematică a spectrului de rotație, pentru o moleculă biatomică

Energia mișcării de rotație este de ordinul de mărime al energiei de agitație termică. În acest caz, distribuția moleculelor pe niveluri energetice de rotație, la echilibru termic, este descrisă de legea de distribuție Boltzmann

$$n_J = n_0 A(T) (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hB_0}{KT}} \quad (\text{X.14})$$

unde n_J reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum aflate pe nivelul de rotație cu numărul cuantic J , n_0 este numărul total de molecule din unitatea de volum, $A(T)$ este un factor care depinde de temperatură (același pentru toate nivelurile), iar $2J+1$ ponderea statistică (gradul de degenerare) a nivelului de rotație J .

Din relația (X.14) rezultă că nivelul cel mai populat nu este nivelul fundamental de rotație ($J=0$). Condiția de maxim pentru populația nivelurilor de rotație ($n_J = n_{\max}$) este

$$\frac{dn_J}{dJ} = 0 \quad (\text{X.15})$$

de unde rezultă că nivelul cel mai populat $n_{\max}$ este cel cu numărul cuantic

$$J_{n_{\max}} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2KT}{hB_0}} - 1 \right) \quad (\text{X.16})$$

Distribuția moleculelor pe niveluri de rotație determină intensitatea liniilor din spectrul de rotație.

Intensitatea unei linii spectrale I reprezintă puterea radiației emise sau absorbite, în unitatea de volum, la tranziția între două niveluri energetice, de unde rezultă că este egală cu numărul fotonilor emiși sau absorbiți, în unitatea de timp, în unitatea de volum, înmulțit cu energia unui foton.

Dar numărul de fotoni este dat de numărul de tranziții radiative de pe un nivel energetic dat și este proporțional cu numărul de sisteme atomice aflate pe acel nivel. Rezultă că intensitatea liniei spectrale este proporțională cu populația nivelului de pe care se face tranziția. Astfel, intensitatea liniei spectrale rezultate la o tranziție $J \rightarrow J+1$ este

$$I_{J,J+1} \propto n_J \quad (\text{X.17})$$

Rezultă, atunci, aspectul general al spectrului de rotație al moleculei biatomice, cu linii echidistante pe axa absciselor (frecvență sau număr de undă) și un profil descris de distribuția Boltzmann pe axa ordonatelor (intensitatea liniilor).

X.A.3 Spectrul de oscilație al moleculei biatomice

Mișcarea de oscilație a nucleelor în molecula biatomică este o mișcare unidimensională, care duce la variația periodică a distanței internucleare R față de distanța internucleară de echilibru R_0 , conform reprezentării schematice din Figura X.4.

Pentru descrierea acestei mișcări se folosește același model dinamic ca la mișcarea de rotație. Mișcarea relativă a celor două nuclee, de masă m_1 și, respectiv, m_2 , poate fi înlocuită cu mișcarea unui corp punctiform de masă μ , egală cu masa redusă a sistemului, dată de relația (X.2).

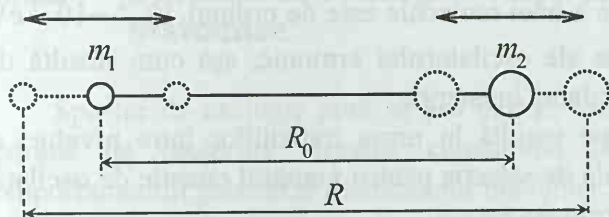


Figura X.4
Reprezentare
schematică a mișcării
de oscilație în
molecula biatomică

Pentru studiul mișcării de oscilație a moleculei biatomice se poate aproxima că forța, sub acțiunea căreia are loc mișcarea nucleelor în jurul poziției lor de echilibru, și care tinde să readucă nucleele în această poziție, este de tip elastic.

Aceasta este o bună aproximație pentru mici deplasări față de poziția de echilibru, ceea ce corespunde unor mici variații ale distanței internucleare R față de distanța internucleară de echilibru R_0 .

În acest caz, energia potențială este o funcție de tip parabolă

$$U = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 \quad (\text{X.18})$$

Molecula biatomică este, astfel, aproximată cu un oscilator armonic, și, conform mecanicii cuantice, energia de oscilație este cuantificată după relația

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (\text{X.19})$$

unde v este numărul cuantic de oscilație, având valori

$$v = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{X.20})$$

♦ Simbolul v provine de la termenul „vibration” utilizat în limba engleză pentru mișcarea de oscilație.

ν_0 este frecvența proprie a oscilatorului armonic, dată de

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{X.21})$$

unde k este constanta elastică și μ masa redusă a sistemului.

Energia de oscilație a unei molecule este de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV, iar nivelurile de oscilație ale oscilatorului armonic, așa cum rezultă din relația (X.19), sunt echidistante în energie.

Spectrul de oscilație rezultă în urma tranzițiilor între niveluri de oscilație, respectând regula de selecție pentru numărul cuantic de oscilație, care, pentru oscilatorul armonic, este

$$\Delta v = \pm 1 \quad (\text{X.22})$$

ceea ce conduce la o variație a energiei, la tranziția între niveluri de oscilație consecutive $v \rightarrow v+1$, egală cu

$$\Delta E_{v,v+1} = h\nu_0 \quad (\text{X.23})$$

Rezultă că spectrul oscilatorului armonic constă dintr-o singură linie spectrală, situată în domeniul infraroșu (IR), având frecvența

$$\nu = \nu_0 \quad (\text{X.24})$$

așa-numita *frecvență de rezonanță clasică*.

- ◆ În realitate, potențialul în care are loc mișcarea nucleelor nu este perfect parabolic, ci are abateri de la armonicitate, iar molecula este descrisă corect ca un oscilator anarmonic. Corecția de anarmonicitate conduce la o expresie generală a energiei de oscilație de forma

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 - \chi \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_0$$

unde χ este o constantă adimensională, de ordinul $\chi \sim 10^{-2}$, numită constantă de anarmonicitate.

Conform acestei relații, nivelurile de oscilație se apropie din ce în ce mai mult între ele odată cu creșterea numărului cuantic v , iar energia de oscilație a sistemului nu poate depăși o valoare maximă, corespunzătoare energiei de disociere a moleculei.

Pentru oscilatorul anarmonic regula de selecție nu se mai limitează la $\Delta v = \pm 1$, fiind permise tranziții între niveluri de oscilație cu

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

iar spectrul de oscilație rezultat este complex.

Trebuie reținut, însă, că linia corespunzătoare tranzițiilor între niveluri cu $\Delta v = \pm 1$ are întotdeauna o intensitate mult mai mare față de celelalte, încât este, adesea, singura linie observată experimental.

X.A.4 Spectrul de oscilație-rotatie al moleculei biatomice

Spectre de oscilație pură se pot obține, însă, doar pentru un număr restrâns de molecule, acestea constituind de fapt excepții de la comportamentul general al moleculelor biatomice.

Datorită ordinelor de mărime foarte diferite ale energiilor de oscilație E_v și de rotație E_J , excitarea nivelurilor de oscilație ale unei molecule este însoțită și de excitarea nivelurilor de rotație ale unui nivel de oscilație dat (conform diagramei din Figura X.1), astfel încât modificările în starea de oscilație a moleculei se reflectă într-un spectru „combinat”, numit *spectru de oscilație-rotatie*. Spectrele de oscilație-rotatie sunt spectre de bandă, în care tranziția de oscilație determină regiunea spectrală în care se situează spectrul, iar tranzițiile de rotație determină „structura fină” a benzii, adică separarea între liniile de rotație.

Expresia energiei de oscilație-rotatie a moleculei, în cea mai simplă aproximație, este

$$E_{v,J} = E_v + E_J = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + J(J+1)hB_v \quad (\text{X.25})$$

și descrie molecula biatomică aflată pe *nivelul de rotație J al nivelului de oscilație v*.

Tranziția între două stări de oscilație $v' \rightarrow v''$ înseamnă, atunci, un ansamblu de tranziții $(v', J') \rightarrow (v'', J'')$, adică tranziții de pe un nivel de rotație J' al nivelului de oscilație v' , pe un nivel de rotație J'' al nivelului de oscilație v'' . Tranzițiile au loc cu respectarea regulilor de selecție pentru numerele cuantice v și J , care sunt aceleași cu cele discutate anterior

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \text{ și } \Delta J = \pm 1 \quad (\text{X.26})$$

diferența de energie între niveluri fiind descrisă, cel mai general, prin

$$\begin{aligned} \Delta E_{v,J} &= (E_{v''} + E_{J''}) - (E_{v'} + E_{J'}) = \\ &= (E_{v''} - E_{v'}) + (E_{J''} - E_{J'}) = \\ &= (v'' - v')h\nu_0 + [J''(J''+1)hB_{v''} - J'(J'+1)hB_{v'}] \end{aligned} \quad (\text{X.27})$$

Frecvențele liniilor rezultate se calculează din diferența de energie între nivelurile tranziției

$$\nu_{v,J} = \frac{\Delta E_{v,J}}{h} \quad (\text{X.28})$$

Descrierea poate fi simplificată, ținând seama de modul de populare al stărilor de oscilație ale unei molecule.

Constanta de rotație B_v este diferită pentru diferitele stări de oscilație (distanța internucleară medie se mărește odată cu creșterea energiei de oscilație), însă pentru stări de oscilație apropiate de minimul gropii de potențial, care sunt cele mai populate, încât li se asociază radiația cu cea mai mare intensitate, constanta B_v poate fi aproximată cu B_0 , constanta de rotație asociată distanței internucleare de echilibru R_0 .

În plus, radiația cu cea mai mare intensitate corespunde tranzițiilor cu $\Delta v = \pm 1$, astfel că, din relațiile (X.27) și (X.28), se obține relația simplificată

$$\nu_{v,J} = \nu_0 + [J''(J''+1) - J'(J'+1)]B_0 \quad (\text{X.29})$$

O tranziție $v' \rightarrow v''$ duce, așadar, la obținerea unui ansamblu de linii, cu frecvențele descrise de relația (X.29), care se grupează într-o *bandă spectrală*.

Spectrele de oscilație-rotatie obținute experimental au aspect de benzi izolate, corespunzând fiecare unei tranziții de oscilație. Fiecare linie, în interiorul benzii, corespunde unei tranziții de rotație (modificării stării de rotație a moleculei). Aceste spectre se situează în domeniul IR, determinat de ordinul de mărime al frecvenței proprii ν_0 .

Aplicând regula selecție pentru numărul cuantic de rotație $\Delta J = \pm 1$ în relația (X.29), se obțin două seturi de linii spectrale, descrise prin

$$\begin{aligned} \Delta J = -1 \quad (J'' = J' - 1) &\Rightarrow \nu^{(-)} = \nu_0 - 2JB_0 \\ \Delta J = +1 \quad (J'' = J' + 1) &\Rightarrow \nu^{(+)} = \nu_0 + 2(J+1)B_0 \end{aligned} \quad (\text{X.30})$$

Acestea sunt numite în spectroscopie:

- ramura P (ramura „negativă”) - tranziții $(v', J) \rightarrow (v'', J-1)$,
 $\Delta J = -1, \nu^{(-)} < \nu_0$
- ramura R (ramura „pozitivă”) - tranziții $(v', J) \rightarrow (v'', J+1)$,
 $\Delta J = +1, \nu^{(+)} > \nu_0$

Linia corespunzătoare rezonanței $\nu = \nu_0$, care ar corespunde tranzițiilor cu $\Delta J = 0$ ($J'' = J'$), lipsește din spectru, fiind interzisă de regulile de selecție. Aceasta corespunde unei ramuri ipotetice, ramura Q.

Figura X.5 prezintă o diagramă energetică ce ilustrează modul în care, în cadrul unei stări de oscilație date, moleculele se găsesc pe diferite niveluri de rotație. Pe diagramă sunt reprezentate și tranzițiile permise, în absorbție, precum și spectrul de oscilație-rotatie rezultat. Reprezentarea este limitată la nivelurile $\nu' = 0$ și $\nu'' = 1$, deoarece tranziția corespunzătoare are cea mai mare intensitate, fiind, de multe ori, singura observabilă experimental. Pe spectru se observă distinct cele două ramuri ale benzii, plasate de o parte și de alta a ipoteticei linii de rezonanță.

- ◆ Nivelurile de oscilație nu sunt degenerate și atunci nivelul fundamental $\nu = 0$ este cel mai populat, iar populația nivelurilor scade foarte rapid cu creșterea energiei, astfel încât, la temperaturi obișnuite, practic toate moleculele se găsesc pe nivelul fundamental de oscilație. Ținând seama și de faptul că tranzițiilor cu $\Delta \nu = \pm 1$ le corespunde întotdeauna o intensitate mult mai mare față de celelalte tranziții, se explică de ce tranziția $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 1$ este, în majoritatea cazurilor, singura observabilă experimental.

Este interesant de remarcat că, în cazul moleculelor care conțin atomi care au izotopi cu abundențe comparabile în natură, se obțin spectre în care apar două seturi de linii spectrale, decalate puțin în frecvență (sau lungime de undă).

Aceasta se datorează faptului că frecvența proprie de oscilație a moleculei biatomice depinde de masele atomilor, prin intermediul masei reduse μ .

Un exemplu tipic este chiar molecula HCl, în care atomul de clor are doi izotopi, ^{35}Cl și ^{37}Cl , astfel încât frecvențele proprii și nivelurile energetice sunt ușor diferite pentru moleculele $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ și $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$.

În plus, intensitățile liniilor spectrale ale celor doi izotopi sunt în raport egal cu raportul abundențelor lor. Astfel, din spectrul moleculei HCl se pot determina abundențele naturale (fracțiile molare) ale izotopilor ^{35}Cl și ^{37}Cl .

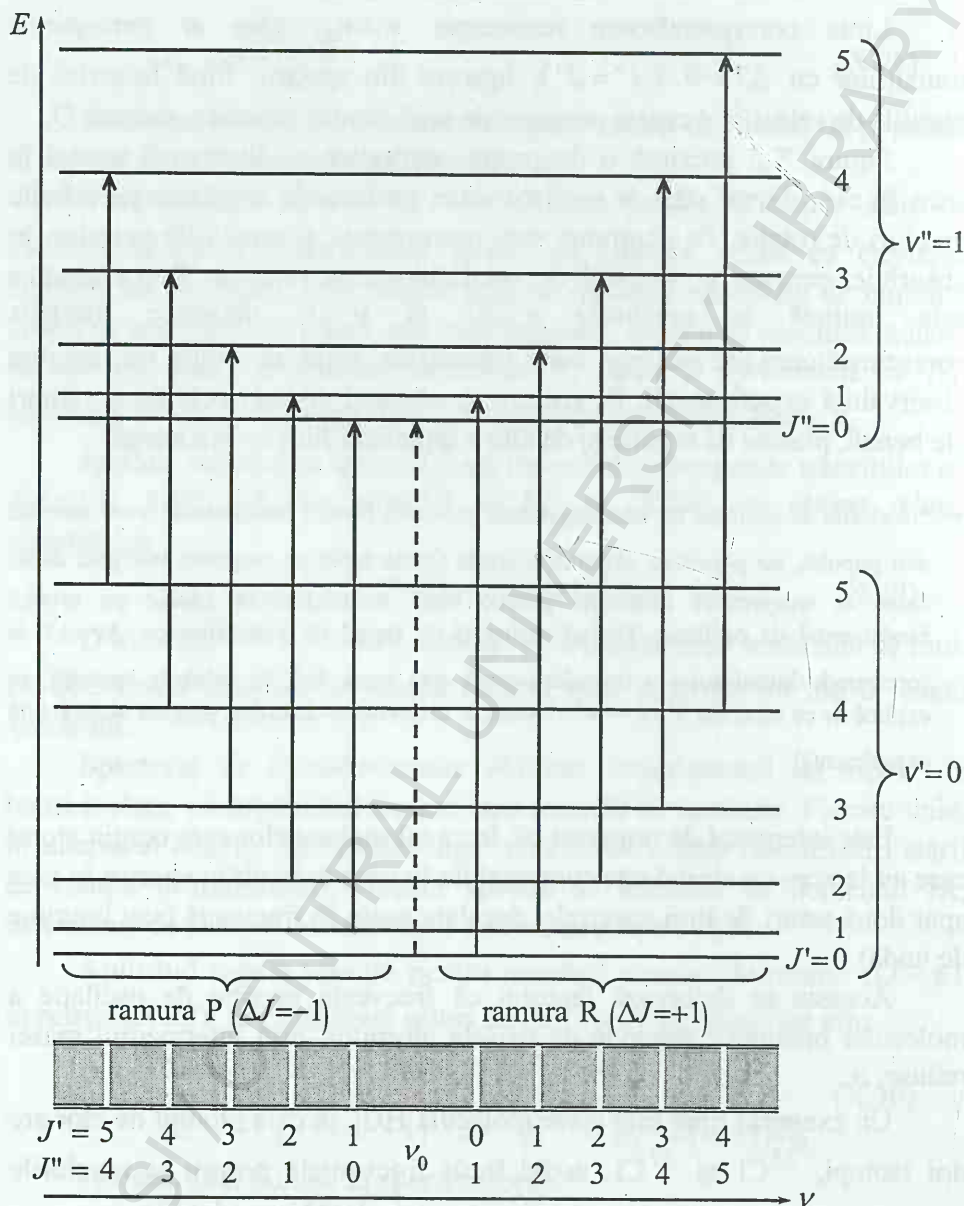


Figura X.5

Diagrama nivelurilor de oscilație și rotație și reprezentarea schematică a tranzițiilor radiative și a spectrului de oscilație-rotație, pentru o moleculă biatomică

X.B Lucrare de laborator. Aplicații***Determinarea unor elemente de structură ale moleculei HCl, din analiza spectrelor de rotație și oscilație-rotatie***

Această lucrare de laborator propune spre studiu spectrele de rotație și oscilație-rotatie ale moleculei de acid clorhidric (HCl). HCl este o moleculă simplă, constituind un model pentru studiul mișcărilor nucleelor într-o moleculă biatomică. Spectrele HCl din domeniile IR și microunde pot fi, astfel, utilizate pentru determinarea experimentală a unor parametri ai acestei molecule.

X.B.1 Analiza spectrului de rotație al moleculei HCl

Pentru această aplicație se analizează spectrul de rotație al moleculei HCl, înregistrat în absorbție în intervalul spectral $50-250\text{ cm}^{-1}$ din regiunea microunde (pentru simplitate se lucrează în aproximația rotatorului rigid).

- Se identifică și se notează într-un tabel liniile de rotație din spectru, atât în unități de număr de undă, cât și de lungime de undă, frecvență și energie.
- Se atribuie numerele cuantice J ale nivelurilor între care au loc tranzițiile corespunzătoare fiecărei linii, prin compararea cu valorile teoretice ale frecvențelor liniilor, date de relația (X.12), calculate utilizând parametri cunoscuți pentru molecula HCl:

$$R_0 = 1,275 \text{ Å}, M_H = 1, M_{Cl} = 35,5, u = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

- Se trasează diagrama nivelurilor energetice și a tranzițiilor corespunzătoare spectrului de rotație analizat.

- d) Din valorile măsurate la punctul (a), se calculează constanta de rotație, folosind relația (X.13), momentul de inerție, utilizând formula (X.9), și distanța internucleară de echilibru în molecula HCl, cu ajutorul relației (X.3). Valorile obținute se compară cu cele tabelate, prezentate la punctul (b).
- e) Se determină din spectru $J_{n_{\max}}$ corespunzător nivelului de rotație cel mai populat și se calculează, folosind formula (X.16), temperatura probei analizate (vapori de HCl).

X.B.2 Analiza spectrului de oscilație-rotație al moleculei HCl

Pentru această aplicație se analizează spectrul de oscilație-rotație al moleculei HCl, înregistrat în absorbție în intervalul spectral $2600-3100\text{cm}^{-1}$ din regiunea IR (pentru simplitate se lucrează în aproximația oscilatorului armonic).

Așa cum se observă din spectru, fiecare linie este de fapt un dublet, corespunzător celor doi izotopi ai clorului.

- a) Se identifică și se notează într-un tabel liniile dubleților din spectru, atât în unități de număr de undă, cât și de lungime de undă, frecvență și energie. Aceste valori se grupează după cele două ramuri, P și R, și se notează numerele cuantice corespunzătoare nivelurilor între care au loc tranzițiile.
- b) Se trasează diagrama nivelurilor energetice și a tranzițiilor corespunzătoare spectrului de oscilație-rotație analizat.
- c) Se determină din spectru poziția ipoteticei linii de rezonanță $\nu = \nu_0$, pentru cei doi izotopi ^{35}Cl și ^{37}Cl , și se compară cu valoarea teoretică evaluată din relația (X.21), utilizând parametri cunoscuți pentru molecula HCl:

$$k=515 \text{ N/m}, M_{\text{H}}=1, M(^{35}\text{Cl})=35, M(^{37}\text{Cl})=37,$$

$$u=1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Se atribuie celor doi izotopi liniile din dubletii observați.

- d) Se calculează valoarea constantei elastice k a moleculei pentru ambii izotopi, utilizând frecvențele ν_0 care rezultă din spectru, cu ajutorul formulei (X.21), și se compară cu valoarea dată la punctul (c).
- e) Se determină abundențele naturale ale celor doi izotopi ^{35}Cl și ^{37}Cl (fracțiile molare), utilizând raportul intensităților liniilor corespunzătoare. Se calculează masa atomică a atomului de clor, ca media ponderată a maselor celor doi izotopi, și se compară cu valoarea din tabelul periodic al elementelor $M_{\text{Cl}}=35,5$.
- f) Se fac aceleași determinări ca la punctele (d) și (e) de la spectrul de rotație și se compară valorile obținute în cazul celor două tipuri de spectre (rotație și oscilație-rotație). Pentru aceasta se ține cont că liniile spectrului de oscilație-rotație sunt descrise de relațiile (X.30), precum și de analogia acesteia cu relația (X.12) care descrie liniile spectrului de rotație.

- ♦ Convenția de notație este ca valorile numărului atomic și masei atomice a unui element chimic să se scrie în stânga jos și, respectiv, stânga sus, în raport cu simbolul elementului chimic, sub forma

$$\begin{array}{c} \text{masa atomică} \\ \text{număr atomic} \end{array} \text{ELEMENT (de exemplu, } ^{35}_{17}\text{Cl)}$$

- ♦ La exprimarea masei unui element chimic trebuie luate în considerare contribuțiile maselor tuturor izotopilor acelui element. Matematic, operația care permite acest calcul este media ponderată.

Dacă se consideră un element chimic cu n izotopi, având masele $A_1, A_2, \dots, A_n$, masa medie a acestui element se calculează cu relația

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n x_i A_i}{\sum_{i=1}^n x_i}$$

unde x_i este fracția molară (abundența naturală) a izotopului i în amestec („ponderea”). Desigur, condiția implicită, atunci când se iau în considerare toți componenții unui amestec, este

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \text{ (sau 100\%)}$$

Din acest motiv, deși masa unei specii atomice este un multiplu întreg de unități atomice de masă, masele tuturor elementelor chimice, exprimate în u , nu au valori întregi, așa cum se observă din tabelul periodic al elementelor.

- ♦ Frațiile molare ale celor doi izotopi ai atomului de clor se determină folosind algoritmul prezentat la Lucrarea VIII, privind prelucrarea semnalelor de pe spectrele RMN integrate, desigur, cu aceeași condiție implicită

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \text{ (sau 100\%)}$$

SPECTRELE MOLECULELOR

SPECTRE ELECTRONICE DE ABSORBȚIE

XI.A Elemente de teorie

XI.A.1 Spectrul electronic al moleculei

- Energia unei molecule cuprinde contribuțiile a trei tipuri de mișcări:
- mișcările electronilor în câmpul nucleelor, care implică energii E_e de ordinul câtorva eV (tipic 1–10 eV),
 - mișcările de oscilație ale nucleelor față de pozițiile de echilibru, caracterizate prin energii E_{osc} de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV,
 - mișcările de rotație ale moleculei în ansamblul ei, sau ale unor părți ale moleculei, în jurul unor axe care trec prin centrul său de masă, respectiv în jurul axelor date de direcțiile unor legături chimice în moleculă, ale căror energii E_{rot} sunt de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV.

În această descriere, o moleculă este caracterizată prin trei seturi de niveluri energetice: niveluri electronice, niveluri de oscilație și niveluri de rotație. Relația dintre cele trei tipuri de energii este

$$E_e \gg E_{osc} \gg E_{rot} \quad (XI.1)$$

iar energia totală a moleculei este, într-o primă aproximație

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot} \quad (XI.2)$$

Disponerea relativă a nivelurilor arată că fiecare nivel electronic E_e cuprinde un ansamblu de niveluri de oscilație, iar fiecare nivel de oscilație E_{osc} cuprinde un ansamblu de niveluri de rotație (conform reprezentării din Figura X.1, Lucrarea X).

Datorită dispunerii nivelurilor și a ordinelor de mărime ale energiilor E_e , E_{osc} și E_{rot} , spectrele moleculelor se situează, în ordinea crescătoare a energiilor disponibile pentru excitare, în trei regiuni spectrale distincte, (conform schemei din Figura X.1, Lucrarea X).

Astfel, în cazul tranzițiilor între niveluri de rotație se obține spectrul de rotație, situat în domeniul IR îndepărtat - microunde. Dacă tranzițiile se efectuează între niveluri de oscilație, atunci spectrul se numește spectru de oscilație-rotație, fiind situat în domeniul IR (infraroșu). Dacă molecula trece dintr-o stare electronică în alta, spectrul rezultat este spectrul electronic al moleculei, situat în domeniul UV-VIS (ultraviolet - vizibil).

Spectrul electronic al moleculei este un spectru de bandă, deoarece în fiecare stare electronică E_e molecula se poate afla pe diferite niveluri de oscilație E_{osc} și diferite niveluri de rotație E_{rot} .

Tranzițiile între niveluri electronice conduc, atunci, la modificarea tuturor celor trei forme de energie, iar variația energiei totale a moleculei, în ipoteza neglijării interacțiunilor între diferitele tipuri de mișcări, este descrisă prin

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta E_e + \Delta E_{osc} + \Delta E_{rot} = \\ &= \left(E_e'' - E_e' \right) + \left(E_{osc}'' - E_{osc}' \right) + \left(E_{rot}'' - E_{rot}' \right)\end{aligned}\quad (XI.3)$$

Între două stări electronice E_e' și E_e'' sunt posibile, așadar, numeroase tranziții, care conduc la un spectru de linii complex. Spectral, aceste linii se grupează în benzi. O tranziție electronică $E_e' \rightarrow E_e''$ conduce la obținerea mai multor benzi spectrale.

XI.A.2 Analiza cantitativă a spectrelor de absorbție în UV-VIS ale moleculelor

În multe situații din practica de laborator, este important să se poată determina concentrația unui component dintr-un amestec, de exemplu a unui lichid sau solid dizolvat într-un solvent adecvat studiilor în UV-VIS. În acest caz se aplică metode care se bazează pe legile absorbției.

O bandă de absorbție este caracterizată prin doi parametri importanți: lungimea de undă la care se obține maximum de absorbție (capul de bandă) și intensitatea de absorbție pentru acest maxim (Figura XI.1).

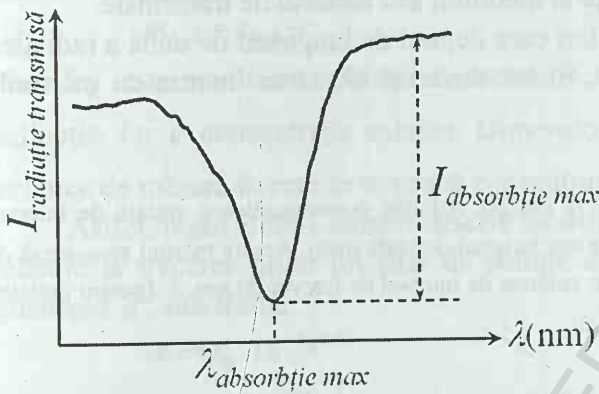


Figura XI.1

Reprezentare schematică
a unei benzi de absorbție

Atunci când pe suprafața unui corp cade o radiație, o parte din aceasta este absorbită de corp, iar restul se regăsește ca radiație transmisă după străbaterea corpului.

- ♦ În general, principalele procese care au loc la interacțiunea radiației cu substanța sunt absorbția, reflexia și transmisia. Aceste procese au la bază mecanisme de natură cuantică și depind în principal de natura constituenților atomici ai substanței și frecvența radiației incidente, dar și de alți factori, precum starea de agregare și de fază a substanței, modul și gradul de prelucrare a suprafeței materialului etc.

În măsurătorile uzuale, care folosesc spectrometre standard pentru înregistrarea spectrelor de absorbție, se consideră că pierderile prin reflexie sunt neglijabile.

Se notează cu Φ_0 fluxul radiației incidente, cu Φ_a fluxul radiației absorbite și cu Φ fluxul radiației transmise. Legea conservării energiei arată că

$$\Phi_0 = \Phi + \Phi_a \quad (\text{XI.4})$$

Se definește factorul de absorbție al mediului

$$\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\Phi_0} = 1 - \theta \quad (\text{XI.5})$$

unde raportul

$$\theta = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (\text{XI.6})$$

este factorul de transparență al mediului sau factorul de transmisie.

Aceste mărimi au valori care depind de lungimea de undă a radiației, astfel încât este indicat ca, în loc de α și θ , să se lucreze cu mărimile spectrale α_λ și θ_λ .

- ◆ Mărimile spectrale se referă la energia radiației corespunzătoare unității de interval spectral (adică unei frecvențe sau lungimi de undă date). Aceste mărimi se notează de obicei cu un indice ν (pentru unitatea de interval de frecvență) sau λ (pentru unitatea de interval de lungime de undă).

Alte mărimi de interes sunt extincția zecimală

$$E_\lambda = \lg \frac{1}{\theta_\lambda} = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (\text{XI.7})$$

și extincția naturală

$$E_{n,\lambda} = \ln \frac{1}{\theta_\lambda} = \ln \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (\text{XI.8})$$

Fluxul radiației transmise prin substanță poate fi exprimat atunci ca

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-E_\lambda} \quad (\text{XI.9})$$

sau

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-E_{n,\lambda}} \quad (\text{XI.10})$$

Fluxul radiației transmise este legat de grosimea stratului străbătut în substanță prin legea Beer-Lambert

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-m_\lambda d} \quad (\text{XI.11})$$

sau

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-m_{n,\lambda} d} \quad (\text{XI.12})$$

unde m_λ este numit modul zecimal de extincție (pronunție - modul), $m_{n,\lambda}$ modul natural de extincție, iar d reprezintă grosimea stratului de substanță străbătut de radiație.

În cazul soluțiilor, modulul de extincție este direct proporțional cu concentrația

$$m_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \quad (\text{XI.13})$$

sau

$$m_{n,\lambda} = \varepsilon_{n,\lambda} \cdot c \quad (\text{XI.14})$$

unde ε_{λ} este coeficient zecimal de extincție, $\varepsilon_{n,\lambda}$ coeficient natural de extincție, iar c concentrația soluției. Dimensional, ε_{λ} și $\varepsilon_{n,\lambda}$ depind de unitatea de măsură în care se exprimă concentrația c .

Astfel, legea Beer-Lambert descrie modificările suferite de fluxul de radiație la trecerea printr-un strat de soluție de concentrație c , care are grosimea d , sub forma

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} c d} \quad (\text{XI.15})$$

sau

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\varepsilon_{n,\lambda} c d} \quad (\text{XI.16})$$

Pentru respectarea acestei legi, trebuie ca fanta aparatului să permită trecerea unei radiații strict monocromatice. Pe de altă parte, raportul $\frac{\Phi}{\Phi_0}$

depinde și de timpul de răspuns al dispozitivului și circuitelor de detecție a radiației, aflate în componența aparatului spectral.

În plus, dacă în soluții se manifestă interacțiuni intermoleculare, pot să apară abateri semnificative de la legea Beer-Lambert.

Valabilitatea legii Beer-Lambert poate fi verificată prin reprezentarea grafică a dependenței dintre extincție (naturală sau zecimală) și concentrație, pentru soluții de concentrație cunoscută. Dependența trebuie să fie liniară, conform relației

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c d \quad (\text{XI.17})$$

sau

$$E_{n,\lambda} = \varepsilon_{n,\lambda} c d \quad (\text{XI.18})$$

În cazul verificării dependenței liniare, din panta dreptei $E_{\lambda} = f(c)$ sau $E_{n,\lambda} = f(c)$ se poate calcula coeficientul de extincție, după care poate fi determinată concentrația unei soluții necunoscute.

XI.A.3 Observarea spectrelor electronice de absorbție ale moleculelor

O primă modalitate, și poate cea mai sugestivă, de a pune în evidență absorbția unei probe în raport cu spectrul radiației electromagnetice din domeniul vizibil este cea bazată pe spectroscopul cu prismă.

Interpunerea probei între sursa de lumină naturală (albă) și fanta de intrare a spectroscopului permite observarea simultană a întregului spectru continuu al luminii albe și a benzilor de absorbție ale probei, care apar ca zone întunecate discontinue, mai largi sau mai înguste. Etalonarea spectroscopului, cu ajutorul unui spectru de emisie atomic (de linii), face posibilă delimitarea benzilor întunecate reprezentând benzile de absorbție ale probei și, în ipoteza unor benzi cu profil simetric, aprecierea lungimii de undă în dreptul maximului de absorbție (în centrul zonei întunecate).

Metoda riguroasă de analiză a spectrelor electronice de absorbție este cea oferită de spectrofotometrele cu domeniu de analiză în vizibil și UV. Spectrofotometrul permite înregistrarea precisă atât a poziției, cât și a intensității benzilor de absorbție (Figura XI.1). Aceasta este necesară analizei cantitative, care are la bază legea Beer-Lambert.

Figura XI.2 este o reprezentare schematică a unui spectrofotometru UV-VIS cu un fascicul.

Părțile componente ale spectrometrului sunt:

- 1 - sursă de radiație UV-VIS
- 2 - lentilă
- 3 - monocromator
- 4 - cuvă cu substanță
- 5 - detector
- 6 - amplificator
- 7 - sistem de înregistrare

Sursa de radiație (1) este de obicei o lampă cu hidrogen sau cu deuteriu, pentru măsurători în domeniul UV, sau o lampă cu filament de wolfram (lampă cu incandescență), pentru măsurători în domeniul vizibil. Astfel de lămpi produc un spectru continuu, care este transformat într-un fascicul paralel cu ajutorul unei lentile (2).

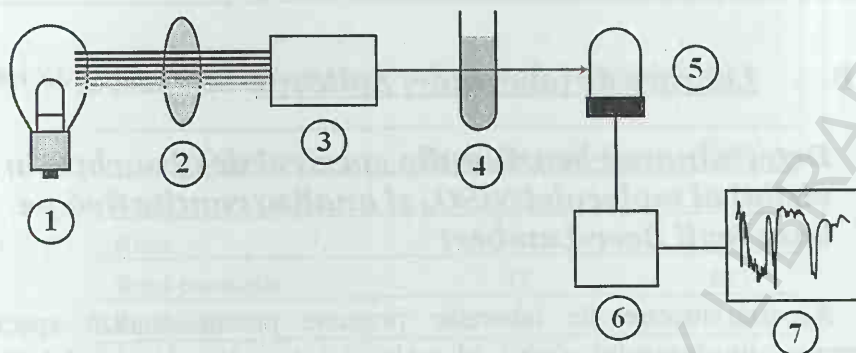


Figura XI.2

Schemă de principiu și elemente componente ale unui spectrofotometru UV-VIS cu un fascicul

Separarea componentelor radiației după lungimea de undă se face cu ajutorul unui dispozitiv dispersiv, de exemplu o prismă sau un monocromator cu rețea (3). Radiația monocromatică traversează apoi o cuvă cu substanță (4). Radiația transmisă după interacțiunea cu substanța ajunge la un detector (5) (cel mai frecvent se folosesc fotodiode), fiind apoi amplificată (6) și înregistrată (7).

Spectrele se înregistrează în raport cu o probă de referință, necesară calibrării instrumentului. În cazul probelor în stare lichidă, de exemplu, soluții ale unor substanțe, se folosește ca referință solventul. Din această cauză, solventii adecvați studiilor în UV-VIS trebuie să nu absoarbă în același interval spectral cu substanța de analizat.

În spectrometrele cu un singur fascicul, cum este cel reprezentat în Figura XI.2, este necesar ca fiecare determinare, la o lungime de undă dată, să se facă întâi pentru proba de referință, pentru care se setează o valoare a transmisiei de 100% (sau absorbție 0), după care se face măsurătoarea pentru proba de analizat. Acest procedeu, care necesită mai mult timp de lucru, este simplificat în cazul spectrometrelor cu dublu fascicul, unde referința este setată în timpul măsurătorii, prin existența celui de al doilea fascicul de radiație, care străbate o cuvă cu solvent pur. Pentru aceasta, fasciculul emis de sursă este descompus în două fascicule de intensitate egală, care traversează două cuve identice (ca formă și dimensiuni).

XI.B Lucrare de laborator. Aplicații

Determinarea benzilor din spectrul de absorbție în vizibil al moleculei NiSO_4 și analiza cantitativă pe baza legii Beer-Lambert

Această lucrare de laborator propune pentru analiză spectrul electronic, din domeniul vizibil, al moleculei de sulfat de nichel NiSO_4 . Benzile de absorbție ale moleculei sunt puse în evidență, pentru determinări semicantitative, cu ajutorul unui spectroscop cu prismă. Analiza cantitativă, cu ajutorul unui spectrofotometru, permite studiul dependenței dintre absorbția radiației și concentrația soluțiilor.

XI.B.1 Determinări semicantitative

În prima parte a lucrării se evidențiază spectrul de absorbție, în domeniul vizibil, al moleculei NiSO_4 , prin observație directă, cu ajutorul unui spectroscop cu prismă.

- a) Se etalonează spectroscopul cu prismă cu ajutorul unei lămpi cu mercur (conform descrierii din Lucrarea III - secțiunea III.B.2). Liniile spectrale emise de atomul de mercur în domeniul vizibil sunt prezentate în Tabelul XI.1.
- b) Se prepară o soluție concentrată de NiSO_4 (de exemplu 20% sau 30%) folosind apă distilată și se umple o cuvă din sticlă. Cuvă se așează în fața fantei spectroscopului, care este orientată spre o sursă de lumină albă. Aceasta poate fi și lumina naturală.
- c) Se observă benzile de absorbție ale NiSO_4 în domeniul vizibil. Se notează între ce diviziuni ale scalei apar benzile de absorbție și se utilizează curba de etalonare pentru a determina lungimile de undă. Se apreciază pozițiile maximelor benzilor.
- d) Se face o corelație între aceste observații și culoarea soluției, folosind teoria culorilor complementare.

Tabel XI.1 Liniile spectrale ale atomului de mercur în domeniul vizibil

Culoare	Intensitate relativă	λ (nm)
Roșu	50	709
Roșu	125	691
Roșu-portocaliu	15	623
Portocaliu	15	612
Portocaliu	15	606
Galben	1000	579
Galben	1000	577
Verde	2000	546
Verde-albastru	50	496
Albastru-verde	150	492
Albastru-indigo	530	436
Violet	150	408
Violet	150	405

XI.B.2 Determinări cantitative

În a doua parte a lucrării se face o analiză cantitativă a spectrului de absorbție, în domeniul vizibil, al moleculei NiSO_4 .

Dispozitivul utilizat pentru înregistrarea spectrelor de absorbție este un spectrofotometru UV-VIS 1100 RS, cu un singur fascicul. Sursa de radiație este o lampă cu halogen, iar detectorul de radiație este o fotodiodă cu siliciu. Intensitatea semnalelor poate fi înregistrată în transmisie sau în absorbție, fiind afișată digital. Aparatul acoperă intervalul spectral 340 – 900 nm, radiația fiind selectată cu semilărgimea de bandă 10 nm.

- Se prepară o soluție de NiSO_4 , de concentrație 5%, cu apă distilată. Pentru aceasta se ține seama de formula completă a compusului ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Se trasează spectrul de absorbție în vizibil al soluției, în transmisie, urmând instrucțiunile de folosire a spectrofotometrului.

- b) Se identifică benzile de absorbție, se notează lungimea de undă la care se obține maximum de absorbție și se compară valorile obținute cu cele determinate în prima parte a lucrării. Se discută rezultatele.
- c) Se prepară soluții de NiSO_4 de diferite concentrații, între 1% și 10%, cu apă distilată. Se măsoară factorii de transmisie ai benzilor de absorbție, în funcție de concentrație, având ca referință apa distilată, care are factorul de transmisie 1 (sau 100%).
- d) Din datele obținute, se calculează extincția zecimală și naturală, cu ajutorul relației (XI.7) și, respectiv, (XI.8). Se reprezintă grafic, în funcție de concentrație, $E_\lambda = f(c)$ și $E_{n,\lambda} = f(c)$, și se fitează cu o dependență liniară. Dreapta de fitare trebuie să treacă prin origine, așa cum prevede teoria prin relația (XI.17), respectiv (XI.18). Cunoscând panta dreptei și dimensiunea interioară a cuvelor $d = 10 \text{ mm}$, se calculează coeficientul de extincție zecimală ε_λ și naturală $\varepsilon_{n,\lambda}$.
- e) Se prepară o soluție de NiSO_4 de concentrație necunoscută. Cunoscând coeficientul de extincție, se determină concentrația acestei soluții, folosind formula (XI.17) sau (XI.18).

Observații

- Determinarea concentrației se face pentru toate benzile de absorbție ale substanței. Din valorile rezultate pentru diferite benzi ale aceleiași soluții, se calculează valoarea medie a concentrației soluției respective.
- În cazul soluțiilor cu concentrații mari, pentru care aparatul iese din limitele de înregistrare, se pot prepara soluții diluate cu un factor cunoscut, astfel încât concentrația să ajungă în limitele unor valori direct măsurabile. Soluțiile se pot prepara, de exemplu, înjumătățind succesiv concentrația, prin diluare cu un factor $1/2$, apoi $1/2^2 = 1/4$, $1/4^2 = (1/2^4) = 1/16$, ... $1/2^n$ (unde $n = 2^m$). Cunoscând coeficientul de extincție, se poate determina concentrația soluției nou obținute, după care se calculează concentrația soluției inițiale prin înmulțire cu factorul de diluție 2^n .

Instrucțiuni de folosire a spectrofotometrului

- După conectare, se așteaptă minimum 15 minute pentru ca aparatul să intre în regim normal de funcționare.
- Se selectează, de pe panoul frontal, modul de măsurare în transmisie %T. În acest mod de funcționare, se determină factorul de transmisie $\theta = \frac{\Phi}{\Phi_0}$, în procente, care poate avea valori între 0 - 100%.
- Se selectează lungimea de undă dorită.
- Se pregătește o cuvă, umplută pe jumătate, cu apă distilată, care este lichidul de referință. Înainte de a fi introdusă în compartimentul de analiză, cuva trebuie ștearsă atent de urme de apă sau orice alte urme.
- Se introduce cuva în compartimentul de analiză, se închide capacul și se așteaptă să apară afișajul pe indicatorul digital de pe panoul frontal. Se setează valoarea afișată la 100%T.
- Se pregătește o a doua cuvă, umplută pe jumătate, cu soluția de analizat. Cuva se șterge cu atenție înainte de analiză.
- Se introduce cuva în compartimentul de analiză, se închide capacul și se citește valoarea afișată de indicatorul digital. Această valoare reprezintă factorul de transmisie al soluției, în procente, corespunzător lungimii de undă selectate. Dacă aparatul iese din limitele de înregistrare, afișează un mesaj de eroare, indicând că soluția este prea concentrată pentru a permite măsurătoarea directă.
- Pentru a efectua măsurători la diferite lungimi de undă, se repetă etapele descrise mai sus.

SPECTRELE MOLECULELOR

SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI BIATOMICE

XII.A *Elemente de teorie*

XII.A.1 Diagrama energetică a stărilor electronice ale moleculei biatomice

Energia electronică a moleculei biatomice este funcție de distanța de separare internucleară R între cei doi constituenți atomici (sau ionici) ai moleculei, iar stările electronice stabile ale moleculei sunt caracterizate prin curbe de energie de tip groapă de potențial.

Astfel de curbe demonstrează că molecula, în stările stabile, este legată, deoarece energia totală a sistemului este mai mică decât suma energiilor celor doi constituenți atomici separați (la distanță suficient de mare încât să nu interacționeze, formal $R \rightarrow \infty$).

Curbele de energie asociate stărilor legate (stabile) ale moleculei biatomice definesc doi parametri importanți ai moleculei, distanța de separare internucleară de echilibru R_0 și energia de disociere D_e .

R_0 este distanța de separare internucleară pentru care energia totală a moleculei este minimă, iar D_e , egală cu energia de legătură a moleculei, este energia care trebuie transferată moleculei, aflată în starea de energie minimă, pentru a o separa în constituenții săi, atomi sau ioni.

Curbele de energie corespunzătoare diferitelor stări electronice au, însă, profil diferit, deoarece dependența energiei moleculei de distanța de separare internucleară este specifică fiecărei configurații electronice.

Deoarece atomii sunt mai slab legați în molecula aflată într-o stare excitată, curbele care reprezintă energia potențială a moleculei în funcție de distanța internucleară devin din ce în ce mai puțin „adânci” (corespund unei energii de legătură mai mici) și mai largi pentru stările excitate, adică distanța internucleară de echilibru crește pe măsură ce energia stării electronice crește, așa cum arată reprezentarea din Figura XII.1, pe care sunt figurate două stări electronice, notate prin energiile electronice corespunzătoare E_e' și E_e'' .

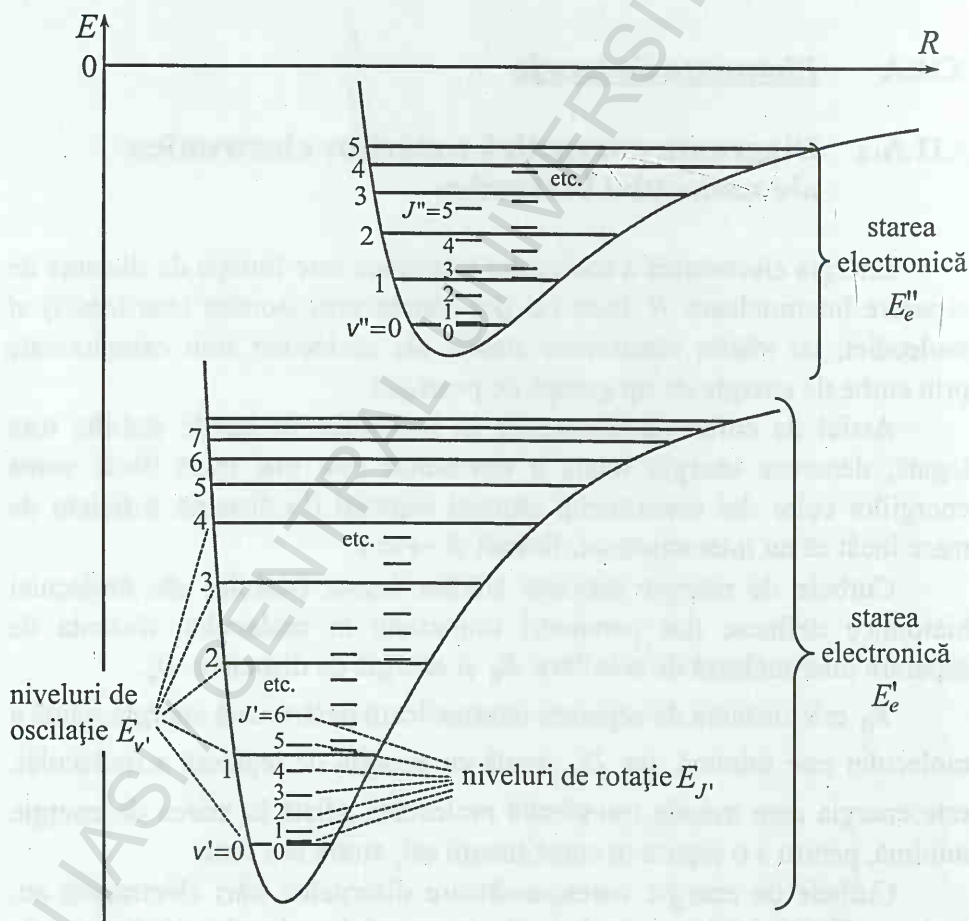


Figura XII.1

Energia moleculei biatomice în funcție de distanța de separare internucleară, pentru două stări electronice

Conform celor cunoscute (vezi Lucrarea X și Lucrarea XI), fiecare nivel electronic E_e are propriul ansamblu de niveluri de oscilație $v=0, 1, 2, \dots$, iar fiecare nivel de oscilație E_v are propriul ansamblu de niveluri de rotație $J=0, 1, 2, \dots$, astfel încât în fiecare stare electronică molecula se poate afla pe diferite niveluri de oscilație E_v și diferite niveluri de rotație E_J , așa cum este ilustrat în Figura XII.1.

Energia totală a moleculei este descrisă, atunci, în ipoteza neglijării interacțiunilor între diferitele tipuri de mișcări, prin

$$E = E_e + E_v + E_J \quad (\text{XII.1})$$

Tranzițiile între stări electronice ale moleculei conduc, astfel, la modificarea tuturor celor trei forme de energie.

XII.A.2 Spectrul electronic al moleculei biatomice

Analog descrierii spectrelor de oscilație-rotație (vezi Lucrarea X), o tranziție între două stări electronice $E_e' \rightarrow E_e''$ înseamnă, de fapt, un ansamblu de tranziții $(E_e', v', J') \rightarrow (E_e'', v'', J'')$, adică tranziții de pe un nivel de rotație J' al nivelului de oscilație v' al nivelului electronic E_e' , pe un nivel de rotație J'' al nivelului de oscilație v'' al nivelului electronic E_e'' , iar variația energiei totale este descrisă, într-o primă aproximație, prin

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_J = \\ &= (E_e'' - E_e') + (E_{v''} - E_{v'}) + (E_{J''} - E_{J'}) \end{aligned} \quad (\text{XII.2})$$

În relația (XII.2), termenul electronic ΔE_e reprezintă diferența de energie între minimele celor două stări electronice (corespunzătoare configurației de echilibru), ΔE_v este termenul de oscilație, iar ΔE_J este termenul de rotație.

Energia de legătură a stărilor de oscilație și rotație, inițială și, respectiv, finală, este diferită, astfel încât distanța internucleară R_0 , momentul de inerție I și frecvența proprie ν_0 sunt diferite pentru cele două stări E_e' și E_e'' . În cea mai simplă aproximație, însă, termenul ΔE_v se poate scrie

$$\Delta E_v = E_{v''} - E_{v'} = \left(v'' + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 - \left(v' + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (\text{XII.3})$$

iar termenul ΔE_J poate fi scris cu suficientă precizie ca

$$\Delta E_J = E_{J''} - E_{J'} = J''(J''+1)hB_0 - J'(J'+1)hB_0 \quad (\text{XII.4})$$

de unde rezultă

$$\Delta E = (E_e'' - E_e') + (v'' - v')h\nu_0 + [J''(J''+1) - J'(J'+1)]hB_0 \quad (\text{XII.5})$$

Spectrul electronic este rezultatul tranzițiilor între stări electronice, între două stări E_e' și E_e'' fiind posibile numeroase tranziții, care conduc la un spectru de linii complex. Spectral, aceste linii se grupează în benzi, așa cum ilustrează Figura XII.2. O tranziție electronică $E_e' \rightarrow E_e''$ conduce, așadar, la obținerea mai multor benzi spectrale.

Rezultă că spectrul electronic al moleculei este spectru de bandă, iar domeniul spectral în care se situează este determinat de separația în energie ΔE_e între diferitele stări electronice, care este de ordinul 1–10 eV. Spectrele electronice pot fi observate în absorbție sau în emisie, iar tranzițiile între stări electronice conduc la absorbția sau emisia de radiație situată în domeniul vizibil sau ultraviolet (UV-VIS).

O bandă, care corespunde unei perechi de valori (v', v'') , rezultă în urma tranziției între un nivel v' al stării electronice E_e' și un nivel v'' al stării electronice E_e'' și conține linii spectrale corespunzătoare tuturor valorilor posibile pentru J' și J'' .

Spectrul electronic și spectrul de oscilație- rotație sunt asemănătoare, în sensul că tranzițiile au loc, pentru ambele, între nivelurile de rotație J' ale unui nivel de oscilație v' și nivelurile de rotație J'' ale altui nivel de oscilație v'' , numai că în cazul spectrului de oscilație- rotație sunt niveluri de oscilație ale aceleași stări electronice, adică tranziții $(E_e, v', J') \rightarrow (E_e, v'', J'')$, în timp ce în cazul spectrului electronic nivelurile v' și v'' aparțin a două stări electronice diferite, adică tranziții $(E_e', v', J') \rightarrow (E_e'', v'', J'')$.

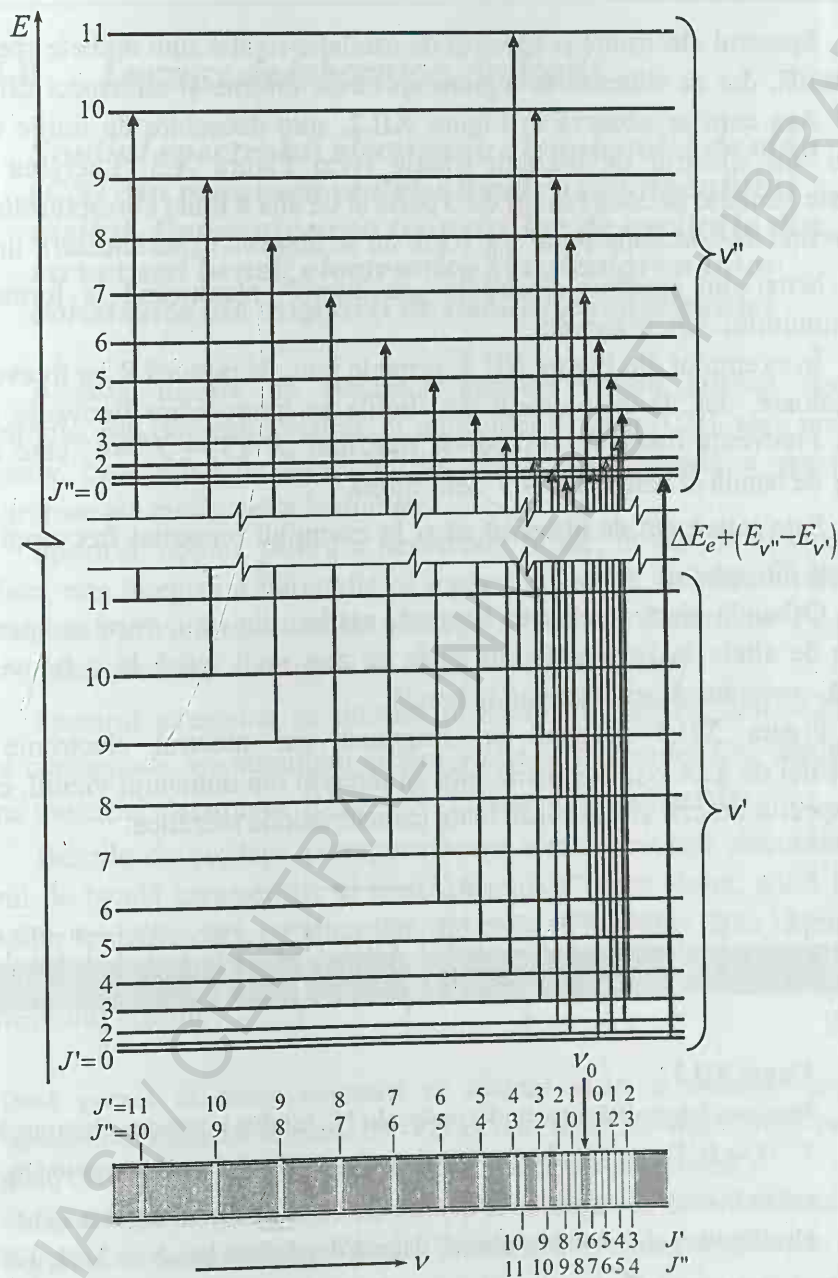


Figura XII.2

Diagrama nivelurilor energetice și a tranzițiilor care conduc la formarea unei benzi în spectrul electronic

Spectrul electronic și spectrul de oscilație- rotație sunt ambele spectre de bandă, dar se situează în regiuni spectrale diferite și au aspect diferit.

Așa cum se observă în Figura XII.2, spre deosebire de liniile unei benzi din spectrul de oscilație- rotație (vezi Figura X.3, Lucrarea X), așezate simetric în două ramuri de o parte și de alta a liniei corespunzătoare frecvenței de „oscilație pură” ν_0 (care nu se observă experimental), liniile unei benzi din spectrul electronic „se întorc”, conducând la formarea așa-numitului *cap de bandă*.

În exemplul din Figura XII.2, primele linii ale ramurii R au frecvență crescătoare, dar, la un moment dat, liniile se întorc către frecvențe mai mici. Frecvența maximă corespunde tranziției $J'=3 \rightarrow J''=4$, care este capul de bandă al benzii $\nu' \rightarrow \nu''$ din figură.

Este interesant de observat că și în exemplul prezentat frecvența ν_0 lipsește din spectru.

O bandă electronică este formată, așadar, din linii, care se apropie unele de altele în frecvență, din ce în ce mai mult, până la o frecvență limită, corespunzătoare capului de bandă.

Figura XII.3 prezintă un fragment din spectrul electronic al moleculei de azot N_2 , înregistrat într-un interval din domeniul vizibil, care are aspectul descris și ilustrează toate caracteristicile teoretice.

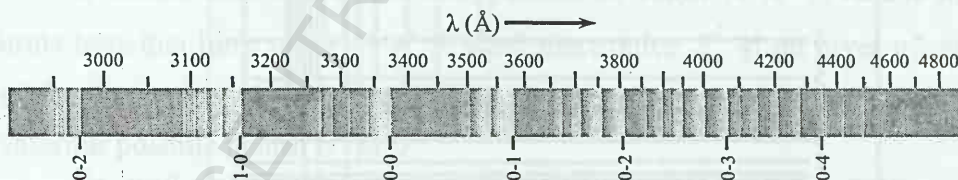


Figura XII.3

Imaginea fotografică a spectrului moleculei N_2 , rezultat la tranziția electronică $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$, cu valorile $\nu' - \nu''$ în dreptul capetelor de bandă, înregistrat în emisie în intervalul spectral 2900 - 4900 Å (din: R. Pearse, A. Gaydon, „The Identification of Molecular Spectra”, John Wiley & Sons Inc., New York, 1950)

- ◆ Tranzițiile radiative între diferitele niveluri energetice au loc conform regulilor de selecție. În cazul modificării stării electronice, regulile de selecție sunt determinate de așa-numitul principiu Franck-Condon.

XII.B Lucrare de laborator. Aplicații

Studiul spectrului electronic al moleculei de cian (CN) din regiunea violet-albastru a domeniului vizibil. Determinarea tranzițiilor de oscilație din structura benzii electronice și calcularea unor constante ale mișcării de oscilație a moleculei

Această lucrare de laborator propune pentru analiză spectrul electronic, din domeniul vizibil, al moleculei de cian (CN), care prezintă sugestiv caracteristicile teoretice din descrierea generală a spectrelor electronice ale moleculelor biatomice.

Spectrul, obținut pentru o descărcare în arc, în aer, cu electrozi de carbon, este înregistrat fotografic pe o placă din sticlă, ce oferă o rezoluție foarte bună privind structura de oscilație a benzilor electronice. Pe placă este trasată și o scală a lungimii de undă, în unități λ (nm).

Spectrul înregistrat se situează în intervalul spectral 300–470 nm, care corespunde așa-numitului sistem violet al moleculei CN, rezultat în urma tranziției electronice $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ (starea fundamentală).

Benzile de oscilație corespunzătoare acestei tranziții electronice au capul de bandă caracteristic și sunt „degradata” spre violet, adică liniile benzilor se deplasează, cu intensități din ce în ce mai mici, spre lungimi de undă mai mici față de capul de bandă, adică spre capătul violet al domeniului vizibil.

- ♦ Două grupuri de benzi, cunoscute ca sistemul violet și sistemul roșu, sunt caracteristice spectrelor de emisie UV-VIS ale compușilor care conțin grupul cian (sau nitril) CN (în limba engleză „cyanogen bands” sau „cyanogen systems”).
- ♦ Sistemul violet al moleculei CN se observă în descărcări în arc în aer, în tuburi de descărcare ce conțin compuși ai azotului și carbonului, precum și în descărcări în azot în care se introduc compuși ai carbonului. Benzile acestui sistem apar frecvent ca amprentă, de intensitate foarte scăzută, a impurităților din tuburi de descărcare.

XII.B.1 Determinarea tranzițiilor de oscilație din structura benzii electronice a sistemului violet al moleculei CN

În cadrul aplicației se identifică, pe placa din sticlă, principalele benzi de oscilație din spectrul moleculei CN și se notează lungimile de undă la care se situează capetele de bandă, estimându-se și intensitatea relativă a benzilor, în comparație cu banda cea mai intensă.

Datele se trec într-un tabel, iar valorile măsurate se corelează cu cele disponibile în baze de date, prezentate în Tabelul XII.1. Se completează apoi, folosind Tabelul XII.1, valorile pentru perechile de numere cuantice (v', v'') corespunzătoare tranzițiilor de oscilație.

Se discută rezultatele obținute, folosind elementele prezentate în secțiunea teoretică a lucrării.

Tabel XII.1 Lungimi de undă pentru capetele de bandă din cadrul benzii electronice a sistemului violet al moleculei CN, intensități relative I (redate pe o scală de 10) și numere cuantice de oscilație ale tranzițiilor
(din: R. Pearse, A. Gaydon, „The Identification of Molecular Spectra”, John Wiley & Sons Inc., New York, 1950)

λ (Å)	I	$v' - v''$	λ (Å)	I	$v' - v''$
4606,1	1	0 - 2	4158,1	5	5 - 4
4578,0	2	3 - 1	4152,4	4	6 - 5
4553,1	2	4 - 2	3883,4	10	0 - 0
4531,9	2	5 - 3	3871,4	9	1 - 1
4514,8	2	6 - 4	3861,9	8	2 - 2
4502,2	2	7 - 5	3854,7	6	3 - 3
4216,0	9	1 - 0	3850,9	4	4 - 4
4197,2	8	2 - 1	3590,4	8	0 - 1
4181,0	7	3 - 2	3585,9	7	1 - 2
4167,8	6	4 - 3	3583,9	6	2 - 3

XII.B.2 Calcularea unor constante ale mișcării de oscilație a moleculei CN, din spectrul electronic al moleculei

În această parte a aplicației se calculează frecvența proprie de oscilație ν_0 a moleculei, iar apoi constanta elastică k asociată mișcării de oscilație în moleculă.

Conform datelor din Tabelul XII.1, cele mai intense capete de bandă, dintre diferitele secvențe de benzi de oscilație observate în sistemul violet al spectrului electronic al moleculei CN, corespund lungimilor de undă 4216 Å, 3883 Å și 3590 Å.

Valorile lungimilor de undă permit calcularea energiei asociate tranzițiilor respective, prin relația

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{XII.6})$$

Această energie este descrisă, pentru tranziții între stări electronice, în cazul cel mai general, prin relația (XII.5), care ia în considerare modificarea tuturor celor trei tipuri de energie ale moleculei. Ținând seama, însă, că energia de rotație este mult mai mică decât energia de oscilație, se convine să se neglijeze acest ultim termen în relația (XII.5), care devine

$$\Delta E = \Delta E_e + (\nu'' - \nu') h\nu_0 = \Delta E_e + \Delta\nu \cdot h\nu_0 \quad (\text{XII.7})$$

Dacă se cunosc ΔE și perechea de numere cuantice (ν', ν'') , această expresie permite, atunci, determinarea necunoscutelor ΔE_e (diferența de energie între cele două stări electronice) și ν_0 (frecvența proprie).

În această aplicație necunoscutele ΔE_e și ν_0 se pot determina ținând seama că cele trei lungimi de undă 4216 Å, 3883 Å și, respectiv, 3590 Å, din spectrul analizat, corespund unor tranziții cu $\Delta\nu = -1, 0, +1$.

Cunoscând frecvența proprie ν_0 , se poate apoi calcula constanta elastică k , folosind relația (vezi Lucrarea X)

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{XII.8})$$

unde μ este masa redusă a sistemului, egală cu

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{XII.9})$$

m_1 și m_2 fiind masele celor doi atomi constituenți ai moleculei biatomice.

În exemplul de față

$$M_C = 12, M_N = 14 \quad (\text{XII.10})$$

fiind necesară pentru calcule și unitatea atomică de masă

$$u = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (\text{XII.11})$$

Valorile obținute pentru ΔE_e , ν_0 și k se analizează, apoi, în ceea ce privește ordinele lor de mărime, pentru a stabili corectitudinea rezultatelor. Pentru aceasta se folosesc elemente prezentate în secțiunea teoretică a acestei lucrări, precum și în alte lucrări, de exemplu Lucrarea X.

SPECTRELE MOLECULELOR

INTERACȚIUNI INTERMOLECULARE EVIDENȚIATE PRIN ANALIZA SPECTRULUI ELECTRONIC DE ABSORBȚIE

XIII.A Elemente de teorie

XIII.A.1 Spectrul electronic al moleculei

Energia unei molecule este dată de contribuțiile a trei tipuri de mișcări:

- mișcarea electronilor în câmpul nucleelor, care implică energii E_e de ordinul câtorva eV (tipic 1–10 eV),
- mișcările de oscilație ale nucleelor față de pozițiile de echilibru, caracterizate prin energii E_v de ordinul 10^{-2} – 10^{-1} eV,
- mișcările de rotație ale moleculei în ansamblul ei, sau ale unor părți ale moleculei, în jurul unor axe care trec prin centrul său de masă, respectiv în jurul axelor date de direcțiile unor legături chimice în moleculă, ale căror energii E_J sunt de ordinul 10^{-4} – 10^{-3} eV.

În această descriere, o moleculă este caracterizată prin trei seturi de niveluri energetice: niveluri electronice, niveluri de oscilație și niveluri de rotație.

Relația dintre cele trei tipuri de energii este

$$E_e \gg E_v \gg E_J \quad (\text{XIII.1})$$

astfel încât energia totală a moleculei este, într-o primă aproximație,

$$E = E_e + E_v + E_J \quad (\text{XIII.2})$$

Energiile stărilor staționare ale moleculelor sunt cuantificate, iar tranzițiile între două stări se fac cu absorbția sau emisia unei cuante de energie egală cu diferența dintre energiile celor două stări.

Ansamblul tranzițiilor posibile, care duc molecula din stări energetice inferioare în stări energetice superioare, conduce la obținerea spectrului de absorbție al acelei molecule.

În cazul tranzițiilor între două niveluri de rotație se obține spectrul de rotație, situat în domeniul IR îndepărtat - microunde. Dacă tranzițiile se efectuează între două niveluri de oscilație, atunci spectrul se numește spectru de oscilație-rotatie, fiind situat în domeniul IR. Dacă molecula trece dintr-o stare electronică în alta, spectrul rezultat este spectrul electronic al moleculei, situat în domeniul UV-VIS.

Spectrele moleculelor reflectă dispunerea particulară a nivelurilor energetice (vezi Figura X.1, Lucrarea X). Astfel, fiecare nivel electronic prezintă o structură de oscilație, iar fiecare nivel de oscilație prezintă o structură de rotație. Ca urmare, în spectrele de oscilație apare o structură de rotație, iar în spectrele electronice o structură de oscilație.

În general, datorită ordinelor de mărime foarte diferite ale celor trei tipuri de energii, aspectul spectrului UV-VIS al unei molecule este mult simplificat, cu un număr relativ mic de benzi electronice largi.

- ◆ Spectrele de rotație sunt singurele spectre asociate unui singur tip de mișcare în moleculă. Tranzițiile între niveluri de rotație (ale aceluiași nivel de oscilație) duc numai la modificarea stării de rotație a moleculei.

Toate celelalte tipuri de spectre, adică spectrele de oscilație și spectrele electronice, sunt spectre „combinat”, care implică modificarea mai multor forme de energie ale moleculei.

XIII.A.2 Factori care influențează spectrele electronice ale moleculelor

Principalii factori care pot influența spectrele UV-VIS ale moleculelor sunt temperatura, presiunea și prezența moleculelor polare în mediul de dispersie.

Astfel, la temperaturi joase, cum este adesea considerată și temperatura ambientală normală (așa-numita temperatura camerei, 21°C), practic toate moleculele se găsesc pe nivelul electronic fundamental, deoarece energia necesară excitării pe niveluri electronice superioare, fiind de ordinul câtorva eV, nu este disponibilă în ciocnirile obișnuite între molecule datorită agitației termice.

♦ Energia de agitație termică la temperatura camerei este de ordinul $KT = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$.

La creșterea temperaturii, proporția moleculelor aflate pe stări energetice superioare crește, iar aspectul spectrului se modifică.

În cazul probelor aflate în stare gazoasă, și modificarea presiunii poate duce la modificarea mișcărilor atomilor și grupelor de atomi din moleculă, astfel că se pot produce modificări în spectre.

Un factor foarte important îl reprezintă mediul de dispersie, deoarece nu întotdeauna se pot înregistra spectrele UV-VIS ale substanțelor în stare pură. Absorbția pentru substanțe în stare pură fiind foarte intensă, este necesară diluarea probelor cu solvenți adecvați, transparenți în domeniul UV-VIS.

Interacțiunea dintre specia moleculară solvită și cea a solventului, prin așa-numitele *interacțiuni intermoleculare*, poate determina deplasarea nivelurilor energetice din spectrul substanței studiate.

♦ Interacțiunile intermoleculare sunt a doua categorie de interacțiuni în sisteme atomice, numite și interacțiuni secundare, pe lângă interacțiunile primare, care duc la formarea legăturilor chimice. Interacțiunile intermoleculare au loc între grupuri de atomi sau molecule, pe baza interacțiunilor între momentele de dipol electric ale moleculelor (momente permanente și/sau induse) și a legăturilor de hidrogen. La nivel individual, interacțiunile intermoleculare au intensitate mult mai redusă față de cele corespunzătoare legăturilor chimice, fiind caracterizate prin energii de ordinul $10^{-2} - 10^{-1} \text{ eV}$ / legătură, dar sunt la fel de importante ca cele din prima categorie, deoarece stabilesc energia de coeziune a substanțelor, care determină foarte multe proprietăți ale acestora.

Interacțiunile intermoleculare care au loc pe baza momentelor de dipol ale moleculelor sunt cunoscute sub numele de interacțiuni sau forțe van der Waals și își au originea, în principal, în trei tipuri de efecte:

- efectul de orientare al dipolilor permanenți, care are loc atunci când ambele molecule sunt polare - interacțiunea *dipol - dipol*;
- efectul de inducție, datorat polarizabilității electrice a moleculelor, prin care moleculele polare creează momente de dipol induse în moleculele învecinate - interacțiunea *dipol - dipol indus*;
- efectul de dispersie, datorat dipolilor electrici fluctuanți, determinați de deformarea norilor electronici moleculari între molecule învecinate - așa-numita interacțiune *dipol indus - dipol indus*.

♦ Momentul electric de dipol $\vec{p}$, pe care îl posedă o moleculă în absența oricăror factori externi, numai datorită structurii sale, se numește moment electric de dipol permanent. Pe baza acestui parametru, moleculele se clasifică, din punct de vedere electric, în două categorii:

- molecule polare - au moment electric de dipol permanent, $\vec{p} \neq 0$,
- moleculele nepolare - nu au moment electric de dipol permanent, adică $p=0$.

Atunci când asupra unei molecule acționează un câmp electric (aplicat din exterior sau produs de molecule învecinate care au $\vec{p} \neq 0$), are loc o deplasare a sarcinilor electrice din moleculă după direcția câmpului, dar în sensuri opuse în funcție de semnul acestora, ceea ce creează un moment de dipol indus. Acesta este un fenomen general, care are loc indiferent de natura moleculelor unei substanțe.

Astfel, prezența moleculelor polare într-o substanță conduce implicit la interacțiuni dipol - dipol și dipol - dipol indus.

Efectul principal al interacțiunilor intermoleculare în mediul de dispersie constă în deplasarea unor benzi din spectrul electronic al moleculei dispersate, datorată deplasării nivelurilor energetice între care au loc tranzițiile respective.

Dacă nivelul inițial al tranziției de absorbție este chiar nivelul fundamental, așa cum este cazul la temperaturi apropiate de temperatura camerei, atunci acesta poate fi deplasat numai spre valori energetice mai mari, în timp ce nivelul final poate fi deplasat în ambele sensuri.

Este posibil chiar ca numai nivelul excitat să se deplaseze. Toate aceste situații conduc la deplasarea benzilor electronice.

Astfel, lungimea de undă la care se observă maximum de absorbție în UV-VIS se modifică, deplasarea relativă fiind corelată cu intensitatea interacțiunilor intermoleculare.

Ținând seama de ordinele de mărime foarte diferite ale momentelor de dipol permanente și induse (momentele induse sunt, în condiții normale, cu câteva ordine de mărime mai mici decât cele permanente), deplasarea relativă a benzilor spectrale poate fi legată direct de mărimea momentelor de dipol ale moleculelor polare ale solventului din mediul de dispersie.

În practică, efectul acestor interacțiuni poate duce și la deformarea spectrului înregistrat în UV-VIS pentru o moleculă, nu numai la deplasarea acestuia, iar din acest motiv se recomandă folosirea unor solvenți ale căror molecule să interacționeze foarte slab cu molecula studiată, pe cât posibil numai prin efect de dispersie. Efectul de dispersie este un efect general, care are loc între două molecule indiferent de natura acestora, dar, fiind vorba de dipoli induși fluctuanți, intensitatea interacțiunilor individuale este foarte scăzută.

- ♦ Energia de interacțiune corespunzătoare celor trei tipuri de efecte depinde de mărimea momentelor de dipol permanente p sau/și polarizabilitatea electrică a moleculelor α , conform relațiilor

$$E_{\text{orientare}} \propto \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{KT}, \quad E_{\text{inductie}} \propto \frac{\alpha p^2}{r^6}, \quad E_{\text{dispersie}} \propto \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

unde indicii „1” și „2” se referă la cele două molecule în interacțiune, r este distanța de separare între acestea și KT energia termică (efectul de orientare depinde de temperatură, deoarece agitația termică perturbă gradul de orientare al moleculelor, adică al dipolilor).

Ținând seama de ordinele de mărime $p \sim 10^{-30} - 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ și $\alpha \sim 10^{-41} - 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}$, momentele de dipol induse sunt întotdeauna mult mai mici în comparație cu momentele de dipol permanente, astfel încât, la nivelul interacțiunilor individuale,

$$E_{\text{orientare}} > E_{\text{inductie}} > E_{\text{dispersie}}$$

unde semnul poate fi chiar $\gg$.

XIII.A.3 Momentul de dipol al unor molecule de solvent

Momentul de dipol al unei molecule, determinat de separarea centrelor de sarcină pozitivă și, respectiv, negativă ale moleculei, se corelează direct cu structura acesteia și cu electronegativitatea atomilor componenți.

Electronegativitatea caracterizează capacitatea unui atom de a atrage electronii participanți la o legătură chimică, determinând, astfel, polaritatea legăturilor chimice. O legătură chimică formată între doi atomi identici este o legătură nepolară, pe când legătura formată între doi atomi diferiți este întotdeauna o legătură polară.

O legătură polară este caracterizată printr-un moment de dipol permanent, numit moment dipolar de legătură. Acesta are direcția legăturii dintre cei doi atomi și sensul de la atomul cu electronegativitate mai mare (polul „-”) către atomul cu electronegativitate mai mică (polul „+” al dipolului), conform reprezentării din Figura XIII.1.

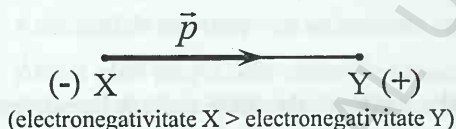


Figura XIII.1

Momentul de dipol al unei legături polare (între doi atomi diferiți)

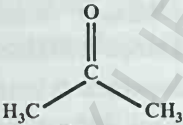
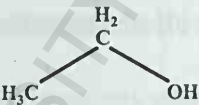
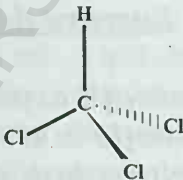
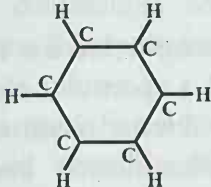
Mărimea momentului dipolar de legătură este determinată, atunci, de diferența dintre electronegativitățile celor doi atomi și de dimensiunile acestora, care determină distanța de separare a centrelor de sarcină pozitivă și negativă din acea legătură chimică.

Momentele dipolare de legătură permit determinarea momentului de dipol al moleculelor, folosind așa-numitul model vectorial dipolar. Acest model are la bază date experimentale care arată că, în foarte multe cazuri, momentul de dipol al unei molecule complexe este rezultanta, prin compunere vectorială, a momentelor dipolare de legătură, atribuite fiecărei legături chimice din moleculă.

Momentul de dipol al unei molecule este determinat, astfel, de polaritatea legăturilor, structura moleculei și simetria acesteia.

În Tabelul XIII.1 sunt prezentate, ca exemplu, momentele de dipol ale unor molecule de solvent, precum și structura spațială a acestora.

Tabel XIII.1 Momentele de dipol p (în unități Debye= $D=3,335 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)
și structura spațială a unor molecule de solvent

Solventul	Molecula	$p(D)$	Structura moleculei
Acetonă	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,88	
Alcool etilic (etanol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,69	
Cloroform	CHCl_3	1,04	
Benzen	C_6H_6	0	

Se observă că molecula de acetonă are cea mai ridicată polaritate, determinată de electronegativitatea puternică a atomului de oxigen, în timp ce benzenul este complet lipsit de polaritate, în corelație directă cu structura spațială cu simetrie plană hexagonală a moleculei C_6H_6 .

- ♦ Oxigenul ${}_8\text{O}$ este cel mai electronegativ element după fluor, având electronegativitatea 3,5, fiind și cel mai abundent element de pe Pământ. Datorită activității sale chimice foarte ridicate, intră în compoziția majorității substanțelor „comune”. Electronegativitatea oxigenului conduce, între altele, la polaritatea ridicată a moleculei de apă și contribuie la proprietățile remarcabile ale acestei molecule.

Este de așteptat, atunci, ca ordinea deplasărilor nivelurilor energetice, reflectată în ordinea deplasărilor benzilor de absorbție electronice, pentru soluții ale unei substanțe date în acești solvenți, să se coreleze cu polaritatea moleculelor de solvent, în secvența crescătoare



Deplasarea benzilor electronice depinde, desigur, și de concentrația soluțiilor, deoarece o concentrație mai ridicată implică un număr mai mare de interacțiuni intermoleculare individuale, iar efectul asupra energiei nivelurilor electronice ale moleculei solvite este cumulativ.

XIII.B Lucrare de laborator. Aplicații

Observații experimentale asupra spectrului de absorbție în UV-VIS al moleculei de clorofilă în diferite soluții și corelația cu polaritatea solventului

În această lucrare de laborator se urmărește analiza calitativă și cantitativă a spectrului electronic de absorbție al moleculei de clorofilă, solvită în diferite medii de dispersie. Spectrul în UV-VIS al moleculei permite identificarea benzilor electronice, fiind studiat aspectul și deplasarea acestora în funcție de natura moleculelor de solvent. În cadrul aplicației se pot stabili relații între deplasarea relativă a benzilor și polaritatea moleculelor de solvent sau concentrația soluțiilor.

XIII.B.1 Mod de lucru

- Clorofila este o substanță biologică ce poate fi extrasă relativ ușor din plante în condiții de laborator. Pentru aceasta se folosesc frunze proaspete, de preferință de o culoare verde cât mai intensă (pentru a avea un conținut cât mai mare de clorofilă), care se pisează mărunt, într-un mojar, în amestec cu acetonă. Soluția obținută se filtrează și se lasă la evaporare într-un cristalizor, obținându-se astfel o peliculă solidă de clorofilă. Cu ajutorul unei spatule, pelicula poate fi desprinsă de pe vas, rezultând o pudră, ce se folosește apoi pentru prepararea soluțiilor.

- Spectrele de absorbție ale clorofilei se înregistrează cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS cu dublu fascicul, tip Perkin-Lambda 3, în domeniul spectral 180–800 nm. În calea fasciculului de referință se așează cuvele cu solvent pur, iar în calea celui de-al doilea fascicul cuvele cu soluția de clorofilă. Se folosesc cuve din cuarț, care sunt transparente în domeniul spectral al aparatului. Spectrele se înregistrează în transmisie.

Principiul de funcționare al unui spectrometru cu dublu fascicul și al înregistrării spectrelor în transmisie sunt cele prezentate în Lucrarea XIV (Figurile XIV.4 și XIV.3).

- Pentru prepararea soluțiilor de clorofilă, se folosesc cei patru solvenți menționați, acetonă, etanol, cloroform și benzen.

Soluțiile se prepară în vase din sticlă, lucrând sub o nișă de laborator, fiind păstrate în recipiente acoperite, pentru a limita evaporarea solventului. Din același motiv, se recomandă ca toate manevrele, pe parcursul experimentului, să fie efectuate cât mai operativ.

- Pentru a studia dependența absorbției de concentrația soluției, se analizează soluții de concentrații diferite, pentru fiecare dintre cei patru solvenți.

Pentru aceasta, se prepară întâi o soluție test, cu unul din solvenți, pentru a stabili poziția celei mai intense benzi de absorbție (acesteia îi corespunde factorul de transmisie minim). Se prepară, apoi, soluția având concentrația maximă $c_{\max}$, care permite spectrometrului să rămână în limitele de înregistrare (factorul de transmisie al celei mai intense benzi să fie măsurabil). Celelalte soluții se prepară, apoi, prin metoda diluțiilor cu un factor cunoscut.

Acestea se pot prepara, de exemplu, înjumătățind succesiv concentrația, prin diluare cu un factor $1/2$, apoi $1/2^2 = 1/4$, $1/4^2 = (1/2^4) = 1/16$, ...

$1/2^n$ (unde $n=2^m$).

XIII.B.2 Măsurători și observații experimentale

- a) Se înregistrează spectrele de absorbție ale soluțiilor de clorofilă în domeniul UV-VIS, pentru valoarea maximă a concentrației $c_{\max}$.

- b) Se identifică benzile de absorbție și se notează lungimea de undă la care se obține maximul de absorbție, pentru fiecare bandă. Se face o corelație între datele rezultate din spectre și culoarea soluției, folosind teoria culorilor complementare.
- c) Se notează în tabele datele privind poziția benzilor pentru cei patru solvenți utilizați și se face o corelație cu polaritatea moleculelor de solvent, folosind informația din Tabelul XIII.1. Se fac și alte observații, privind eventuala deformare a benzilor, de asemenea în corelație cu polaritatea solventului.
- d) Se discută deplasarea nivelurilor energetice ale moleculei solvite (admițând că tranziția are loc de pe nivelul fundamental al moleculei), în funcție de polaritatea solventului, ținând seama de deplasarea benzilor de absorbție.
- e) Se testează o posibilă relație cantitativă între deplasarea relativă a benzilor UV-VIS, pentru soluții de concentrație egală, și mărimea momentului de dipol al moleculelor de solvent polare, luând ca referință spectrul înregistrat pentru soluția de clorofilă în benzen, care este un solvent nepolar.
- f) Se prepară câte patru soluții de clorofilă, cu fiecare din cei patru solvenți, prin metoda diluțiilor succesive cu factorul 2, având concentrațiile

$$c_1 = c_{\max}, c_2 = c_1 / 2, c_3 = c_1 / 4, c_4 = c_1 / 16$$

și se înregistrează spectrele de absorbție.

- g) Se notează în tabele datele privind poziția benzilor pentru cele patru concentrații, pentru fiecare solvent, și se face o corelație între deplasarea benzilor și concentrație. Se fac și alte observații, privind eventuala deformare a benzilor, de asemenea în corelație cu valoarea concentrației.
- h) Se discută deplasarea nivelurilor energetice ale moleculei solvite, în funcție de concentrația soluției, ținând seama de deplasarea benzilor de absorbție.
- i) Se testează o posibilă relație cantitativă între deplasarea relativă a benzilor UV-VIS, pentru un același solvent, și concentrația soluției, luând ca referință spectrul înregistrat pentru soluția cea mai diluată, având concentrația c_4 .

Observații

- Discuția privind deplasarea nivelurilor energetice ale moleculei solvite în funcție de parametrii implicați trebuie să țină seama că toate dependențele au la bază energia implicată în diferitele procese, iar spectrele UV-VIS sunt înregistrate în funcție de lungimea de undă. Corelațiile au, atunci, la bază, faptul că

$$E \propto \nu \text{ și } \nu \propto \frac{1}{\lambda}$$

astfel încât o energie mai mare duce la deplasarea benzilor electronice spre lungimi de undă mai mici și invers.

- Relațiile cantitative cele mai simple între deplasarea benzilor de absorbție și momentul de dipol sau concentrația moleculelor de solvent pot fi stabilite pe baza unei dependențe liniare. Această aproximație este suficient de corectă, deoarece intensitatea interacțiunilor intermoleculare, la nivel individual, este foarte scăzută.

SPECTRELE MOLECULELOR

ANALIZA SPECTRELOR ÎN INFRAROȘU (IR) ALE MOLECULELOR COMPLEXE

XIV.A Elemente de teorie

XIV.A.1 Spectrele în infraroșu (IR) ale moleculelor

Diagrama nivelurilor energetice ale unei molecule este mai complicată decât cea a unui atom, datorită capacității moleculei, și mai precis a structurii sale constituite din nuclee, de a se roti și oscila față de centrul de masă al sistemului. Mișcările nucleelor se adaugă mișcării electronilor, iar energia totală a moleculei cuprinde contribuțiile tuturor celor trei tipuri de mișcare. Diagrama energiei unei molecule poate fi reprezentată, astfel, într-o primă aproximație, prin trei seturi de niveluri energetice: niveluri electronice E_e , niveluri de oscilație E_{osc} și niveluri de rotație E_{rot} (conform reprezentării din Figura X.1, Lucrarea X).

Spectrele de oscilație rezultă în urma tranzițiilor între nivelurile de oscilație ale moleculelor. Energiile implicate sunt de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV și conduc la obținerea unor spectre situate în domeniul infraroșu (IR).

Datorită ordinelor de mărime foarte diferite ale energiilor E_{osc} și E_{rot} , precum și a dispunerii relative a nivelurilor energetice, unde fiecare nivel de oscilație cuprinde un ansamblu de niveluri de rotație, excitarea nivelurilor de oscilație ale unei molecule este însoțită și de excitarea nivelurilor de rotație ale unui nivel de oscilație dat.

Astfel, modificările în starea de oscilație a moleculei se reflectă într-un spectru „combinat”, spectrele de oscilație ale moleculelor fiind de fapt **spectre de oscilație- rotație**.

Datorită complexității nivelurilor energetice, aceste spectre ale moleculelor se prezintă sub forma unor benzi, spre deosebire de spectrele simple, sub formă de linii, ale atomilor.

Spectrele de oscilație- rotație ale moleculelor sunt denumite curent **spectre IR**, prin aceasta făcându-se corelația cu domeniul spectral în care sunt puse în evidență.

Spectroscopia IR este o metodă de largă răspândire între tehnicile actuale de studiu al moleculelor. Spectrele IR ale moleculelor, datorită elementelor legate de mișcarea nucleelor, pot furniza informații despre structura și dinamica moleculară. Intervalul spectral studiat este situat, în general, între $100-4000\text{ cm}^{-1}$.

XIV.A.2 Mișcări de oscilație în molecule simple și complexe

Mișcările de oscilație din molecule constau în deplasări ale nucleelor față de pozițiile lor de echilibru, care definesc așa-numita configurație de echilibru a moleculei, corespunzătoare energiei minime a acesteia. Aceste mișcări pot fi identificate și descrise cu suficientă precizie numai pentru molecule constituite dintr-un număr mic de atomi.

Moleculele poliatomice sunt molecule formate din cel puțin trei atomi. O moleculă poliatomică, ce conține N nuclee, are $3N$ grade de libertate, deoarece fiecare dintre nuclee se poate mișca independent în spațiul tridimensional. Dintre acestea, 3 grade de libertate corespund translației moleculei ca un întreg, după cele trei direcții reciproc perpendiculare ale unui sistem de coordonate cartezian. Numărul gradelor de libertate de rotație este, de asemenea, egal cu 3, cu excepția moleculelor liniare, care au numai 2 grade de libertate de rotație (nu se ia în considerare rotația în jurul axei moleculei, deoarece energia de rotație este neglijabilă).

Rezultă că o moleculă cu N nuclee are $3N-5$ și, respectiv, $3N-6$ grade de libertate de oscilație, după cum este liniară sau nu, fapt care determină complexitatea mișcărilor de oscilație ale acesteia.

O moleculă poliatomică poate fi considerată un oscilator multiplu, a cărei mișcare de oscilație nu este armonică, dar care se poate descompune într-o sumă de oscilații armonice, numite oscilații normale. Nucleele angajate în aceste oscilații normale oscilează toate cu aceeași frecvență, care variază de la o oscilație normală la alta.

Modurile normale de oscilație ale unei molecule se clasifică în două mari categorii: oscilații cu modificarea lungimii legăturilor, numite și oscilații de valență, care sunt, de fapt, oscilații de alungire-comprimare (în limba engleză „stretching”), și oscilații cu modificarea unghiurilor dintre legături, adică oscilații de deformare (în limba engleză „bending”).

De exemplu, molecula liniară dioxid de carbon CO_2 are $3 \times 3 - 5 = 4$ grade de libertate de oscilație. Modurile normale de oscilație ale moleculei sunt reprezentate schematic în Figura XIV.1, împreună cu notațiile lor standard, ν_1 , ν_2 și ν_3 .

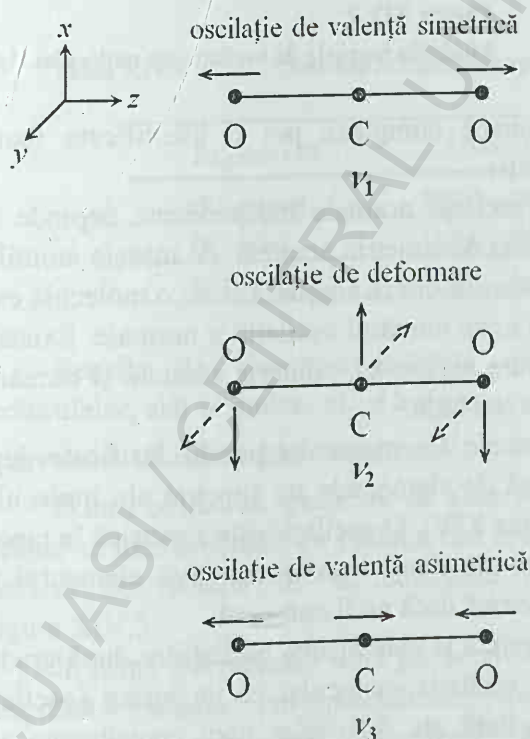


Figura XIV.1
Modurile normale de
oscilație ale moleculei CO_2

Trebuie observat că frecvenței ν_2 îi corespund, într-adevăr, două moduri de oscilație separate, unul în care atomii se deplasează în afara planului paginii, al doilea în care atomii se deplasează numai în planul paginii (x, z). Oscilațiile de frecvență ν_2 sunt degenerate, adică au aceeași frecvență și energie.

Molecula de apă H_2O , care are o structură unghiulară (cele două legături O-H din moleculă formează un unghi de $104,5^\circ$), are numai $3 \times 3 - 6 = 3$ grade de libertate de oscilație, care sunt reprezentate schematic în Figura XIV.2.

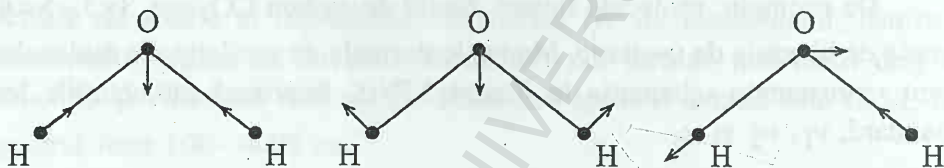


Figura XIV.2

Modurile normale de oscilație ale moleculei H_2O

Pentru molecule poliatomice complexe pot fi identificate foarte multe moduri normale de oscilație.

În general, numărul de oscilații normale independente depinde de numărul atomilor din moleculă și de simetria acesteia, de masele atomilor constituenți și de energiile legăturilor dintre aceștia. Cu cât o moleculă este mai complexă, cu atât este mai mare numărul oscilațiilor normale. Există o dependență directă între structura moleculei, simetria acesteia și numărul de frecvențe din spectrul său de oscilație.

Mai mult, oscilațiile normale ale moleculei pot fi clasificate după modul în care se comportă față de elementele de simetrie ale moleculei (axe, plane, puncte, vezi Lucrarea XIV). O oscilație este simetrică în raport cu un anumit element de simetrie dacă aceasta conservă elementul în timpul oscilației și este antisimetrică dacă nu îl conservă.

Un interes deosebit îl prezintă și clasificarea oscilațiilor după gradul lor de localizare. În afară de oscilația moleculei ca un întreg (oscilații nelocalizate), pot exista și oscilații ale diferitelor părți constitutive ale moleculei, precum și oscilații localizate pe anumite legături sau unghiuri dintre legături.

La molecule complexe, în special la cele de simetrie redusă, există un număr foarte mare de oscilații normale de aceeași simetrie, ceea ce face ca o analiză completă a oscilațiilor normale să fie deosebit de dificilă.

Experiența arată, însă, că anumite grupuri funcționale prezintă benzi de absorbție aproximativ la aceleași frecvențe caracteristice, numite **frecvențe de grup**, indiferent de restul moleculei care conține acel grup funcțional. Existența frecvențelor de grup este proprietatea pe care se bazează, în cea mai mare parte, analiza spectrală care folosește tehnica IR.

XIV.A.3 Aparatura experimentală pentru studierea spectrelor IR ale moleculelor

Spectrul radiației electromagnetice acoperă un interval foarte larg de lungimi de undă. În practică, regiunile radiației IR se clasifică, în general, ca în Tabelul XIV.1.

Tabel XIV.1

Clasificarea regiunilor spectrului IR

Regiunea IR	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\mu\text{m})$
IR apropiat	12500 - 4000	0,8 - 2,5
IR mediu	4000 - 200	2,5 - 50
IR îndepărtat	200 - 12,5	50 - 800

Benzile de absorbție datorate oscilațiilor, pentru majoritatea moleculelor, atât organice, cât și anorganice, se găsesc în regiunea medie a intervalului IR, adică $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru obținerea spectrelor de absorbție în IR, probele (substanțele) trebuie să interacționeze cu radiație din acest domeniu. Interacțiunea unui fascicul de radiație IR cu substanța poate fi schematizată ca în Figura XIV.3.

În urma interacțiunii unei probe cu un fascicul de radiație IR, este absorbită radiația corespunzătoare frecvențelor de oscilație ale constituenților substanței respective, radiația corespunzătoare altor frecvențe fiind transmisă prin probă.

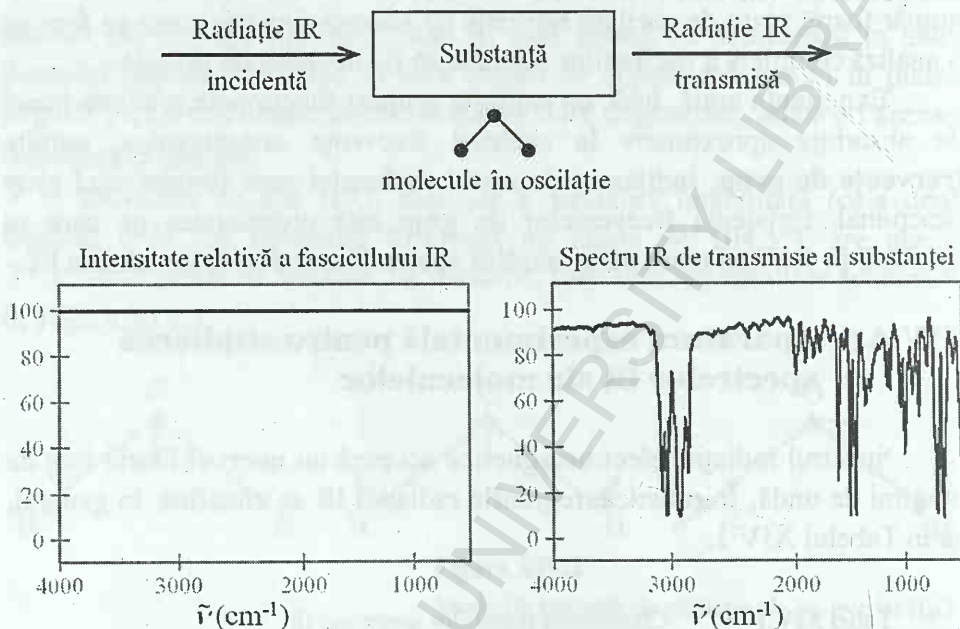


Figura XIV.3

Interacțiunea radiației IR cu substanța

Radiația transmisă după interacțiunea cu substanța oferă, astfel, informații privind frecvențele de oscilație caracteristice moleculelor substanței (analiza calitativă), precum și privind factorii de transmisie sau absorbție ai radiației corespunzători frecvențelor respective (analiza cantitativă).

Figura XIV.4 conține o reprezentare schematică a unui spectrometru IR. Părțile componente ale spectrometrului sunt:

- 1 - sursă de radiație IR
- 2 - monocromator
- 3 - oglinzi semitransparente (pentru reflexie și transmisie)
- 4 - cuve cu substanță
- 5 - oglinzi (pentru reflexie)
- 6 - detector
- 7 - sistem de înregistrare

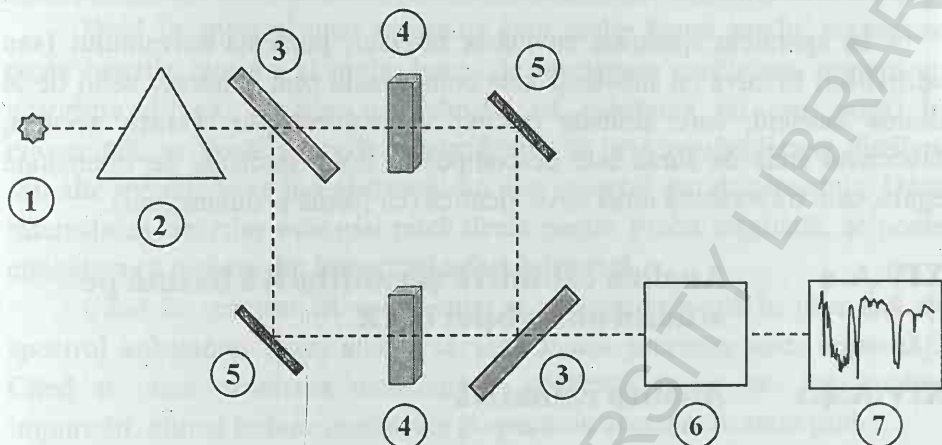


Figura XIV.4

Reprezentare schematică a unui spectrometru IR cu dublu fascicul

Sursa de radiație IR este, de obicei, un corp negru încălzit la o temperatură ridicată.

Monocromatorul este o prismă sau o rețea de difracție. Prismele cu dispersia cea mai mare în domeniul IR sunt confecționate din halogenuri ale metalelor alcaline, NaCl, KBr, LiF etc.

Detectoarele cele mai folosite în IR se bazează pe detecția variației de energie termică, prin procese precum transformarea acestora într-o diferență de potențial electric, modificarea unei rezistențe electrice sau modificarea volumului unui gaz.

Cuvele (celulele) pentru probe se construiesc din materiale transparente pentru radiația IR, de aceea materialele preferate sunt de obicei aceleași din care sunt făcute monocromatoarele.

Spectrometrul reprezentat în Figura XIV.4 este un aparat cu dublu fascicul. Acest aranjament experimental este avantajos atunci când substanța analizată este diluată într-un solvent sau aditiv de dispersie. Diluarea probei este necesară pentru a diminua absorbția foarte intensă, caracteristică substanțelor în stare lichidă și solidă, până la valori accesibile aparatelor spectrale. Pentru diluare se folosesc substanțe care nu absorb în același interval IR cu substanța de analizat și nu reacționează chimic cu substanța dizolvată sau dispersată.

În aparatele spectrale cu dublu fascicul, prezența solventului (sau aditivului) în cuva cu substanță este compensată prin existența celui de al doilea fascicul, care străbate o cuvă cu solvent pur. Pentru aceasta, fasciculul emis de sursă este descompus în două fascicule de intensitate egală, care traversează două cuve identice (ca formă și dimensiuni).

XIV.A.4 Analiza calitativă și cantitativă bazată pe studiul absorbției în IR

XIV.A.4.1 Analiza calitativă

Analiza calitativă constă în evidențierea calitativă a prezenței unei substanțe în probă, sau determinarea purității unor substanțe ale căror spectre IR sunt cunoscute (pentru forma pură).

Baza analizei calitative în IR o constituie prezența frecvențelor de grup, astfel încât spectrul unui amestec, cu excepția cazurilor când au loc interacțiuni intermoleculare între componentele amestecului (vezi Lucrarea XIII), este o suprapunere aditivă a spectrelor componentelor.

Pentru identificarea unui compus necunoscut, presupus în stare cât mai pură, se compară spectrul său cu spectrele unor substanțe a căror structură moleculară este cunoscută. Se analizează întâi benzile cele mai intense din spectrul compusului studiat și se urmărește prezența acelorași benzi în spectrele furnizate de bazele de date (există baze de date cu spectre IR pentru un număr foarte mare de substanțe cunoscute). Apoi se face aceeași comparație pentru benzile mai puțin intense, iar în final, pentru cele cu intensitatea cea mai mică.

După ce s-a ajuns, în acest mod, la o concluzie privind identitatea compusului studiat cu un alt compus, este necesară înregistrarea spectrului de absorbție în IR al acestuia din urmă, în condițiile în care s-a înregistrat și spectrul compusului de identificat, pentru a se evita diferențele de putere de rezoluție, de etalonare în lungime de undă (sau număr de undă), de grosime a probei.

Pentru verificarea purității unei substanțe, se are în vedere că o substanță în stare pură prezintă, în general, un număr relativ mic de benzi intense.

Dacă în spectrul unei substanțe sunt multe benzi satelit, suprapuse peste benzile intense, și multe benzi de intensitate medie sau regiuni cu absorbție difuză, acestea sunt dovezi că substanța nu este pură. În consecință, se poate proceda la purificarea ei prin recristalizare, distilare sau alte metode și se înregistrează din nou spectrul său de absorbție. Dacă intensitatea benzilor este mai mică decât pentru proba originală, se poate considera că o parte din impurități a fost înlăturată.

Când în spectrul IR apare chiar și o singură bandă în plus față de spectrul substanței pure, atunci se semnalează prezența unei impurități. Când se pune problema recunoașterii prezenței uneia sau mai multor impurități, atunci trebuie cunoscute și spectrele acestora în stare pură.

XIV.A.4.2 Analiza cantitativă

Principiul analizei cantitative a spectrelor IR este același cu cel al spectrelor UV-VIS, prezentat în Lucrarea XI, având la bază legea Beer-Lambert, scrisă sub forma

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} c d} \quad (\text{XIV.1})$$

sau

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\varepsilon_{n,\lambda} c d} \quad (\text{XIV.1})$$

unde ε_{λ} este coeficientul zecimal de extincție, $\varepsilon_{n,\lambda}$ coeficientul natural de extincție, c concentrația soluției, iar d grosimea stratului de substanță parcurs de fasciculul de radiație (vezi Lucrarea XI).

Legea Beer-Lambert descrie, astfel, modificările suferite de fluxul de radiație, la trecerea printr-un strat de soluție de concentrație c , care are grosimea d .

Pentru respectarea acestei legi, trebuie îndeplinite o serie de condiții, legate atât de aparatura folosită și modul de lucru, cât și de natura substanței analizate (vezi Lucrarea XI).

Relațiile de forma (XIV.1) sau (XIV.2) permit determinarea concentrației unui component dintr-un amestec, de exemplu a unui lichid sau solid dizolvat într-un solvent adecvat studiilor în IR.

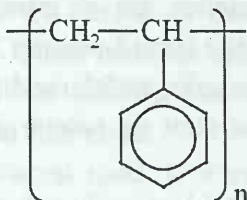
XIV.B Lucrare de laborator. Aplicații***Analiza calitativă și cantitativă a spectrelor IR ale unor molecule complexe***

Această lucrare de laborator propune pentru analiză spectrele de oscilație- rotație ale unor substanțe, care ilustrează complexitatea mișcărilor de oscilație în moleculele poliatomice. Acestea constituie exemple privind aplicațiile spectroscopiei în infraroșu (IR) pentru studiul moleculelor.

XIV.B.1 Analiza calitativă. Identificarea benzilor de oscilație ale unui compus cu structura chimică cunoscută

În prima parte a lucrării se analizează spectrul unei mostre etalon de polistiren (PS) (film subțire solid), înregistrat pe un spectrometru IR, în intervalul spectral $200-4000\text{ cm}^{-1}$. Pentru identificarea benzilor de oscilație se utilizează spectrul trasat și Tabelul XIV.2, care conține toate benzile polistirenului listate în cataloagele de specialitate.

Unitatea structurală repetitivă a acestui polimer este



- Se identifică întâi benzile de oscilație corespunzătoare mișcărilor de oscilație simple ale grupurilor CH și CH_2 , situate la valori relativ mari ale numerelor de undă.
- Se identifică, apoi, benzile de oscilație corespunzătoare mișcărilor de oscilație complexe ale inelului benzenic al moleculei, situate la valori relativ mici ale numerelor de undă.

Tabel XIV.2 Benzi spectrale din spectrul IR al polistirenului

$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Intensitate relativă	Atribuire oscilații
3083	ms	CH aromatic
3061	i	CH ₂
3029	i	"
3003	s	"
2923	fi	"
2851	m	benzen substituit
1945	s	"
1875	s	"
1800	s	"
1745	s	"
1675	s	"
1602	m	C-C aromatic
1585	s	"
1543	s	"
1493	i	"
1450	fi	CH ₂
1376	m	CH ₂
1329	s	inel benzenic
1312	s	"
1182	m	"
1154	m	"
1070	m	"
1028	i	"
1003	s	"
980	s	"
964	s	"
945	s	"
907	m	CH
846	s	inel benzenic
760	fi	CH
700	fi	inel benzenic

Legendă

s - slab

m - mediu

ms - mediu slab

i - intens

fi - foarte intens

LUCRAREA XIV

- c) Se măsoară deplasările suferite de diferitele benzi, față de valorile din Tabelul XIV.2, începând cu cele mai intense benzi, continuând cu cele de intensitate medie și apoi cu cele mai slabe.
- d) Se notează orice alte particularități observate în spectru.

XIV.B.2 Analiza cantitativă. Determinarea concentrației unui component dintr-un amestec

În a doua parte a lucrării se analizează un set de spectre IR ale unor amestecuri de toluen, în tetraclorură de carbon CCl_4 , având diferite concentrații.

Molecula de toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ are structura chimică



Spectrul IR al acestei molecule este reprezentat în Figura XIV.5.

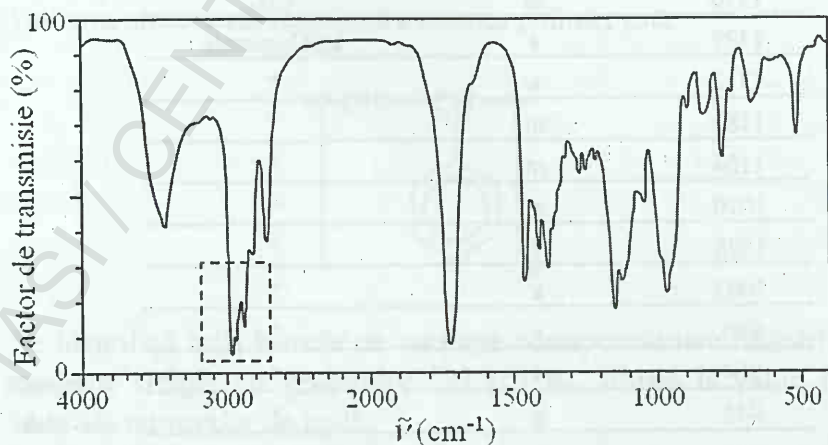


Figura XIV.5

Spectrul de transmisie în IR al moleculei de toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Pe figură este încadrată regiunea în care apare un grup de benzi caracteristice oscilațiilor inelului benzenic din moleculă. Acest interval spectral, cuprins aproximativ între $2800-3200\text{cm}^{-1}$, poate fi utilizat pentru determinarea concentrației toluenului în soluții. Solventul utilizat, CCl_4 , este transparent (nu absoarbe radiație) pe cea mai mare parte a intervalului IR și nu interferă în niciun fel cu spectrul toluenului pe intervalul spectral ales pentru analiză.

Spectrele IR sunt înregistrate pentru șapte soluții toluen/ CCl_4 diferite, în intervalul spectral $2800-3200\text{cm}^{-1}$. Dintre acestea, șase soluții au concentrații cunoscute, iar una este necunoscută.

- a) Se măsoară, din spectre, numerele de undă $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ ale benzilor toluenului, în intervalul spectral selectat, și se notează într-un tabel, împreună cu factorii de transmisie corespunzători capetelor de bandă, pentru cele șapte soluții de concentrație diferită.
- b) Se reprezintă grafic factorii de transmisie corespunzători capetelor de bandă, în funcție de concentrație, pentru soluțiile cunoscute și se determină concentrația soluției necunoscute prin interpolare. Se face o medie a valorilor obținute pentru diferitele benzi identificate.
- c) Pentru o evaluare cât mai exactă, se poate utiliza un program de calcul care permite fitarea polinomială a curbelor obținute. Într-o primă aproximație, se poate face fitarea datelor printr-o dependență liniară.

SIMETRIA SISTEMELOR ATOMICE

STUDIUL ELEMENTELOR DE SIMETRIE ALE UNOR STRUCTURI MOLECULARE

XV.A Elemente de teorie

XV.A.1 Elemente, operații și grupuri de simetrie

Un obiect este simetric dacă are aceeași aparență, sau una echivalentă, atunci când este privit din puncte diferite.

Un exemplu este rotația unei foi de formă pătrată, cu un unghi de 90° , în jurul unei axe perpendiculare pe foaie și care o intersectează în centru (marcat cu O, Figura XV.1). Rezultatul este o imagine a foi care nu poate fi deosebită de prima imagine. Axa descrisă este un exemplu de *element de simetrie*, iar rotația în jurul axei este o *operație de simetrie*. Desigur, în acest exemplu obiectul prezintă și alte elemente de simetrie, din care o parte sunt schițate pe reprezentarea din dreapta figurii.

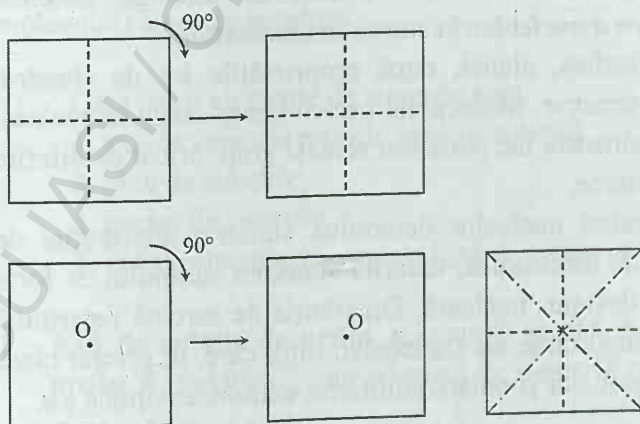


Figura XV.1

Simetria unui obiect de formă pătrată

Operația de simetrie este o transformare a unui obiect, în urma căreia fiecare punct al obiectului coincide cu un punct echivalent, sau cu același punct, în orientarea sa inițială. Printr-o operație de simetrie, un obiect ajunge într-o configurație echivalentă, indiscernabilă de configurația inițială, fără a fi în mod necesar identică cu aceasta.

Operațiile de simetrie sunt **rotații**, **reflexii**, **inversiuni** și se efectuează în raport cu elemente geometrice ale obiectului respectiv, numite elemente de simetrie.

Elementul de simetrie este o entitate geometrică, în raport cu care se pot efectua una sau mai multe operații de simetrie. Un obiect poate avea **axe de simetrie**, **plane de simetrie** și **puncte de simetrie**. Elementele de simetrie ale unui obiect se identifică și se descriu întotdeauna odată cu operațiile de simetrie asociate.

Întreaga mulțime a operațiilor de simetrie, care caracterizează un obiect, asociate elementelor de simetrie ale acelui obiect, formează un **grup de simetrie**. Acesta constituie punctul de plecare pentru un subiect numit **teoria grupurilor**, cu aplicații foarte importante în chimie.

XV.A.2 Simetria spațială a moleculelor

Fiecare stare electronică stabilă a moleculei se caracterizează printr-o configurație de echilibru a nucleelor, care corespunde minimului energiei electronice a moleculei în starea considerată, în funcție de coordonatele relative ale nucleelor. Prin *simetria moleculei* se înțelege *simetria configurației de echilibru a nucleelor în starea fundamentală*.

Moleculele se clasifică, atunci, după proprietățile lor de *simetrie spațială*, în grupuri de simetrie. Moleculele caracterizate *exact* de aceleași elemente și operații de simetrie fac parte din același grup, oricât de diferite ar fi proprietățile lor chimice.

Simetria configurației nucleelor determină simetria distribuției de sarcină din moleculă, atât electronică, datorită simetriei câmpului de forțe creat de nuclee, cât și, desigur, nucleară. Distribuția de sarcină determină caracteristici electrice importante ale moleculei, între care, în primul rând, momentul electric de dipol, dar și polarizabilitatea, activitatea optică ș.a.

Existența momentului de dipol, permanent și/sau indus, legată direct de simetria moleculei, condiționează obținerea spectrelor moleculelor. Spectrul electronic, spectrul de oscilație- rotație și spectrul Raman sunt toate legate, într-un fel sau altul, de oscilațiile atomilor care intră în componența moleculelor, complexilor chimici etc.

De altfel, o mare parte a comportamentului sistemelor atomice se datorează oscilațiilor atomilor în jurul pozițiilor lor de echilibru. Descrierea proprietăților de tipul celor enumerate, determinate direct de simetria sistemului, poate fi făcută simplu și eficient folosind teoria grupurilor, ceea ce simplifică mult analiza făcută pe baza teoriei cuantice.

Astfel, una din metodele de studiu a moleculelor se bazează pe analiza grupurilor de simetrie ale acestora.

- ♦ Trebuie reținut că cele descrise se referă la *simetria spațială* a sistemelor atomice. În afară de simetria spațială, este importantă, atât pentru atomi, cât și pentru molecule, *simetria de permutare*, legată de existența particulelor identice. În orice sistem atomic particulele identice sunt electronii, iar în cazul moleculelor care conțin nuclee identice trebuie luată în considerare și simetria de permutare a acestora. În cazul simetriei de permutare, operațiile sunt permutările de particule identice.

XV.A.3 Elemente și operații de simetrie ale moleculelor

Simetria moleculelor se caracterizează prin patru elemente de simetrie și operațiile de simetrie punctuale (care lasă fix centrul de masă al moleculei) asociate acestora.

Cele patru elemente de simetrie sunt:

1. axă de simetrie proprie (axă de rotație),
2. plan de simetrie,
3. centru de simetrie,
4. axă de simetrie improprie (axă de rotație-reflexie).

1. Axă de rotație de ordin n , numită și axă de simetrie proprie de ordin n , notată C_n , iar operația de simetrie este rotația cu unghiul $2\pi / n$ în jurul axei.

O axă de simetrie proprie poate fi identificată relativ ușor, fiind simplu de observat că în raport cu C_n pot fi efectuate n rotații succesive, cu același unghi $2\pi/n$, la sfârșit regăsindu-se configurația inițială.

De altfel, simbolul C este inițiala de la „ciclic”, operația de rotație în jurul axei de simetrie conducând la o permutare ciclică a coordonatelor.

În raport cu axa proprie de ordin n , se pot efectua n operații de simetrie, $\hat{C}_n^1$ (rotația cu unghiul $2\pi/n$), $\hat{C}_n^2$ (rotația cu unghiul $2 \cdot 2\pi/n$), $\hat{C}_n^3$ (rotația cu unghiul $3 \cdot 2\pi/n$), ... $\hat{C}_n^n$ (rotația cu unghiul $n \cdot 2\pi/n$), ultima operație fiind echivalentă cu operația identitate $\hat{C}_n^n = I$.

2. Plan de simetrie, notat σ , iar operația de simetrie este reflexia față de acest plan, notată $\hat{\sigma}$.

Planele de simetrie sunt de trei tipuri.

Un obiect poate avea cel mult un plan de simetrie perpendicular pe axa de rotație de ordin cel mai înalt (axa z), acesta fiind **plan de simetrie orizontal**, care se notează cu σ_h (h - în limba engleză „horizontal”).

Pot exista, în schimb, mai multe plane de simetrie (uneori chiar o infinitate) care conțin axa de rotație de ordin cel mai înalt. Acestea sunt **plane verticale** și se notează cu σ_v (v - „vertical”).

- ♦ Al treilea tip de plane de simetrie sunt numite plane diagonale (în limba engleză „dihedral”), cu simbolul σ_d , având o descriere mai complicată.
- ♦ Simbolul σ provine, cel mai probabil, prin derivarea primei litere din cuvântul din limba germană „Spiegel” (oglină), reflexia față de un plan fiind numită și oglindire.

3. Centru de simetrie, notat i , iar operația de simetrie este inversiunea tuturor punctelor obiectului în raport cu acest punct, notată $\hat{i}$.

- ♦ Simbolul i este cu literă mică, pentru a evita confuzia cu operația identitate, notată, de cele mai multe ori, cu I .

4. Axă de rotație-reflexie de ordin n , numită și axă de simetrie improprie de ordin n , notată S_n , față de care operația de simetrie este o operație compusă, formată dintr-o rotație cu unghiul $2\pi/n$ în jurul axei, urmată de o reflexie față de un plan perpendicular pe axă.

Trebuie reținut că nu este obligatoriu ca rotația cu unghiul $2\pi/n$ și/sau reflexia față de plan să fie separat operații de simetrie.

În raport cu axa improprie S_n pot fi efectuate n operații de simetrie, $\hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2, \dots, \hat{S}_n^n = I$.

XV.A.4 Identificarea elementelor de simetrie ale moleculelor

Se recomandă întotdeauna ca identificarea elementelor de simetrie spațială ale unei molecule să se facă începând cu axa de rotație proprie de ordin cel mai înalt C_n . Această axă este foarte importantă, deoarece selectează o direcție privilegiată în spațiu și devine axa z a sistemului.

Urmează, apoi, identificarea planului de simetrie orizontal σ_h , în cazul în care acesta există. Acest plan definește, astfel, coordonatele (x, y) ale sistemului.

Se urmăresc, în continuare, planele de simetrie verticale σ_v . La intersecția diferitelor plane de simetrie se găsesc în general noi axe de simetrie, care pot fi axe proprii C_n sau axe improprii S_n .

La sfârșit se verifică dacă sistemul are sau nu centru de simetrie i .

- ♦ Convenția de reprezentare în spațiu a legăturilor chimice este cea de mai jos.



XV.A.4.1 Axe de simetrie proprii

Figurile XV.2 și XV.3 prezintă câteva exemple de molecule care au axe de rotație proprii.

Rotația cu 180° în jurul unei axe perpendiculare pe planul moleculei trans-1,2-dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$ (Figura XV.2.a), care intersectează legătura $C=C$ la jumătatea distanței dintre cei doi atomi, este o axă de simetrie proprie de ordin 2, C_2 ($2\pi/2=180^\circ$). În urma acestei operații, cei doi atomi C își schimbă poziția între ei, fiecare din cei doi atomi H ajunge pe poziția celuilalt, la fel și cei doi atomi Cl, dar, fiind vorba de atomi identici, configurația rezultantă este echivalentă cu cea inițială.

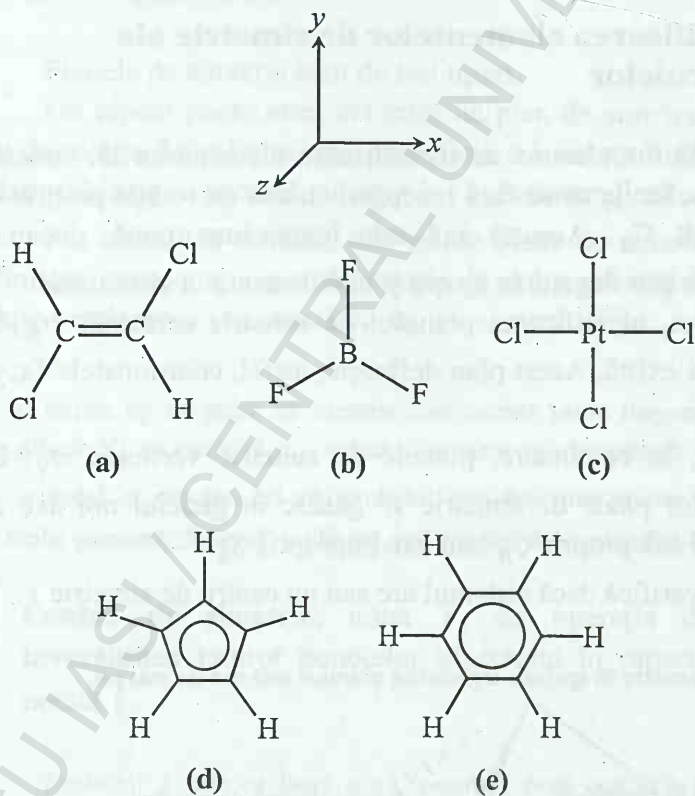


Figura XV.2
Molecule plane,
cu axe de
simetrie proprii

În mod asemănător, se observă că molecula de fluorură de bor BF_3 (Figura XV.2.b) are o axă proprie C_3 , perpendiculară pe planul moleculei și care trece prin centrul atomului de bor B, deoarece rotații succesive cu un unghi de $2\pi/3=120^\circ$ permută ciclic cei trei atomi de fluor, configurațiile rezultate fiind echivalente cu cea inițială.

Molecula de clorură de platină PtCl_4 are o axă C_4 ($2\pi/4=90^\circ$) (Figura XV.2.c), molecula ciclopentadienă C_5H_5 o axă C_5 ($2\pi/5=72^\circ$) (d), iar molecula de benzen C_6H_6 o axă C_6 ($2\pi/6=60^\circ$) (e). Aceste axe sunt de fiecare dată perpendiculare pe planul moleculei și trec prin centrul geometric al acesteia.

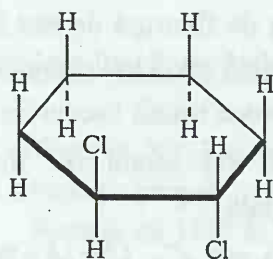
Există și molecule care nu au structură plană, dar au axe de simetrie proprii. Molecula trans-1,2-diclorciclohexan $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ are o axă proprie de ordinul 2, C_2 , aflată în planul moleculei, care intersectează la jumătate legătura dintre cei doi atomi C legați cu atomi Cl și legătura C-C opusă (Figura XV.3.a).

Molecula de amoniac NH_3 are o axă C_3 , care trece prin atomul N (vârful piramidei) și centrul bazei triunghiulare echilaterale formate de cei trei atomi H (Figura XV.3.b).

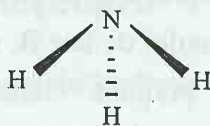
Moleculele pentacarbonil de fier $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Figura XV.3.c) și cloroform CHCl_3 (d) au fiecare o axă C_3 , iar moleculele cis-1,2,3,4-tetraclorciclobutan $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$ (e) și hexacarbonil de wolfram $\text{W}(\text{CO})_6$ (f) au câte o axă C_4 .

Toate moleculele liniare, de exemplu, acetilena C_2H_2 sau dioxidul de carbon CO_2 , și, desigur, toate moleculele biatomice au o axă proprie de ordin infinit C_∞ , deoarece rotația cu orice unghi în jurul axei internucleare conduce la o configurație identică cu cea inițială.

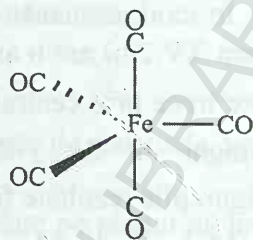
În plus, este important de notat, deși este evident, că toate moleculele au un număr infinit de axe de rotație C_1 , deoarece rotația cu 360° în jurul oricărei axe care trece prin centrul de masă al moleculei este operație de simetrie.



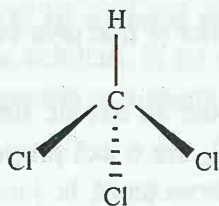
(a)



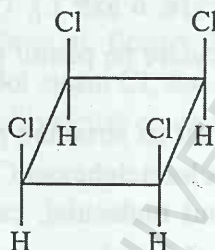
(b)



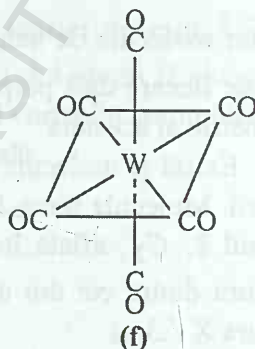
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura XV.3

Molecule care nu au structură plană,
cu axe de simetrie proprii

În acest fel, orice moleculă se clasifică într-un grup de simetrie. Însă axei C_1 îi corespunde numai operația identitate I , iar moleculele care nu au alte elemente de simetrie, în afară de C_1 , sunt numite **asimetrice**.

XV.A.4.2 Plane de simetrie

Se pot folosi aceleași exemple pentru a identifica planele de simetrie.

Dacă există un plan care împarte molecula în jumătate, astfel încât fiecare atom situat de o parte a planului să coincidă, prin reflexie (sau oglindire), cu un atom similar aflat de cealaltă parte a planului, acesta este plan de simetrie.

Orice moleculă plană are minimum un plan de simetrie, acesta fiind chiar planul moleculei.

Astfel, planul (x, y) este plan de simetrie orizontal σ_h pentru toate moleculele din Figura XV.2, fiind perpendicular pe axa z , a cărei direcție este determinată de axa C_n de ordin cel mai înalt.

Molecula BF_3 are în plus și trei plane verticale σ_v , fiecare plan vertical incluzând axa C_3 și câte o legătură B-F, de unde rezultă că planul bisectează unghiul dintre celelalte două legături B-F (Figura XV.2.b).

Molecula PtCl_4 are patru plane σ_v , dintre care două conțin axa C_4 , și intersectează planul moleculei după direcția legăturilor Pt-Cl (direcția x , respectiv y), acestea fiind de fapt planele (x, z) și (y, z) , iar celelalte două conțin axa C_4 și intersectează planul moleculei după axele bisectoarelor unghiurilor dintre legăturile Pt-Cl (Figura XV.2.c).

Asemănător se observă că C_5H_5 are cinci plane σ_v (d), iar C_6H_6 are șase plane σ_v (trei dintre acestea trec prin atomii C opuși, iar celelalte trei trec prin mijlocul legăturilor C-C opuse) (e).

O moleculă liniară, de exemplu, acid clorhidric HCl sau acid cianhidric HCN , are o infinitate de plane σ_v , deoarece orice plan care conține axa moleculei, care este axă de simetrie C_∞ , este plan de simetrie vertical.

Moleculele liniare simetrice, de exemplu, H_2 sau $\text{HC}\equiv\text{CH}$, au și un plan de simetrie orizontal σ_h , perpendicular pe axa internucleară și care o intersectează la jumătate.

Atunci când o moleculă are mai multe plane de simetrie, la intersecția acestora se pot găsi noi axe de simetrie.

Astfel, pentru PtCl_4 se pot identifica patru axe C_2 , aflate la intersecția planului σ_h (planul moleculei) cu cele patru plane σ_v . Cele patru axe se găsesc în planul moleculei, două fiind date de direcțiile legăturilor Pt-Cl, iar două de direcțiile bisectoarelor unghiurilor dintre legături (Figura XV.2.c). Rotația cu 180° în jurul acestor axe schimbă numai atomii Cl între ei.

În mod asemănător, se pot identifica trei axe C_2 pentru BF_3 (Figura XV.2.b), cinci axe C_2 pentru C_5H_5 (d) și șase axe C_2 pentru C_6H_6 (e).

XV.A.4.3 Centru de simetrie

Unele dintre moleculele prezentate în exemplele anterioare au și centru de simetrie.

Condiția pentru existența acestui element de simetrie este ca de o parte și de alta a unui punct i din moleculă, la aceeași distanță față de acesta, să se afle atomi de același fel. În acest fel, inversiunea tuturor atomilor din moleculă față de punctul i schimbă între ei atomi identici.

Dintre moleculele plane prezentate, numai trans-1,2- $C_2H_2Cl_2$ (Figura XV.2.a), $PtCl_4$ (Figura XV.2.c) și C_6H_6 (Figura XV.2.e) au centru de simetrie. Pentru $PtCl_4$ centrul de simetrie este chiar atomul central, iar pentru C_6H_6 , unde nu există un atom central, i se găsește în centrul geometric al hexagonului definit de structura moleculei.

Există și molecule care nu sunt plane și care au centru de simetrie, de exemplu $W(CO)_6$ (Figura XV.3.f), sau SF_6 (care are aceeași structură ca $W(CO)_6$), pentru care i este atomul central.

XV.A.4.4 Axe de simetrie improprii

Axele de simetrie improprii S_n sunt mai dificil de identificat, în comparație cu celelalte elemente de simetrie.

Dintre exemplele analizate, numai molecula 1,2-dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$, care există în două configurații, configurația cis- și configurația trans-, poate prezenta o astfel de axă. Figura XV.4 prezintă în paralel cele două configurații care, având simetrie diferită, nu sunt clasificate în același grup de simetrie.

Dacă se consideră o axă conținută în planul moleculei, perpendiculară pe direcția legăturii $C=C$ și care o intersectează la jumătate (direcția axei y), aceasta este axă de simetrie proprie C_2 pentru molecula cis-1,2- $C_2H_2Cl_2$ (Figura XV.4.a) și axă de simetrie improprie S_2 pentru molecula trans-1,2- $C_2H_2Cl_2$ (Figura XV.4.b).

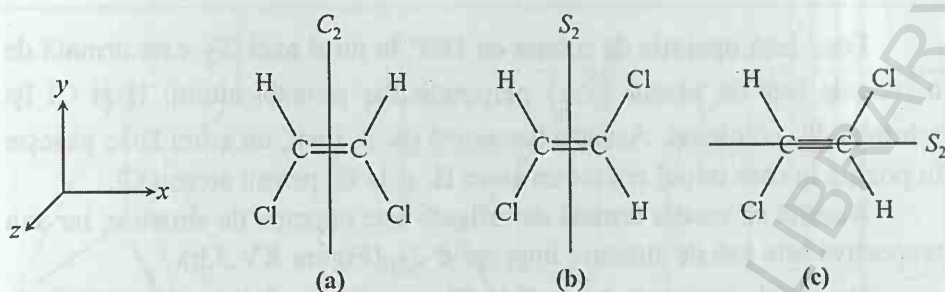


Figura XV.4

Structura moleculelor cis-1,2-dicloretilenă (a) și trans-1,2-dicloretilenă (b, c)

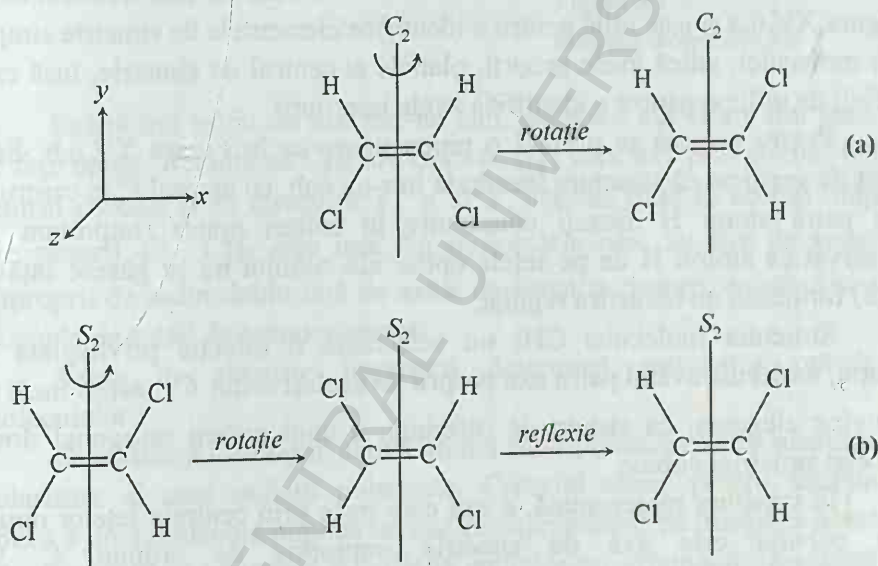


Figura XV.5

Simetria moleculelor cis-1,2-dicloretilenă (a) și trans-1,2-dicloretilenă (b, c)

Pentru cis- $C_2H_2Cl_2$, rotația cu 180° în jurul axei C_2 schimbă între ei atomii identici H și, respectiv, Cl, ceea ce conduce la o configurație echivalentă cu cea inițială (Figura XV.5.a).

În schimb, pentru trans- $C_2H_2Cl_2$, această operație schimbă între ei un atom H cu un atom Cl, adică atomi diferiți, ceea ce conduce la o configurație diferită de cea inițială.

Dar, dacă operația de rotație cu 180° în jurul axei S_2 este urmată de o reflexie față de planul (x, z) perpendicular pe axă, atomii H și Cl își schimbă din nou locul. Aceasta înseamnă că, în final, un atom H se găsește în poziția în care inițial era tot un atom H, și la fel pentru atomii Cl.

Rezultă că rotația urmată de reflexie este operație de simetrie, iar axa respectivă este axă de simetrie improprie S_2 (Figura XV.5.b).

De altfel, molecula $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ are și o a doua axă de simetrie improprie S_2 (Figura XV.4.c).

Un alt exemplu este molecula de metan CH_4 . Reprezentarea moleculei, care are o structură tetraedrică, este făcută cel mai frecvent ca în Figura XV.6.a și este utilă pentru a identifica elementele de simetrie simple ale moleculei, adică axele proprii, planele și centrul de simetrie, însă este dificil de utilizat pentru a identifica axele improprie.

Pentru aceasta se preferă o reprezentare ca în Figura XV.6.b. Este ușor de verificat că structura încadrată într-un cub, cu atomul C în centru și cei patru atomi H așezați consecutiv în colțuri opuse (important de observat că atomii H de pe fețele opuse ale cubului nu se găsesc față în față) formează un tetraedru regulat.

Structura moleculei CH_4 nu selectează o direcție privilegiată în spațiu, molecula având patru axe proprii de același ordin C_3 , astfel încât se convine alegerea, ca sistem de referință, a unui sistem ortogonal drept asociat simetriei cubice.

În structura reprezentată, o axă care trece prin centrele fețelor opuse ale cubului este axă de simetrie improprie de ordinul 4, S_4 (Figura XV.6.c).

Rotația cu $2\pi/4=90^\circ$ în jurul acestei axe (axa z în exemplul din figură) înseamnă rotația cu 90° a fețelor superioară și inferioară ale cubului, ceea ce duce fiecare atom H pe o poziție care inițial era liberă (colțurile neocupate ale fețelor), iar reflexia pe un plan perpendicular pe axă (planul (x, y) în figură) schimbă între ele cele două fețe ale cubului, ceea ce înseamnă că fiecare atom H ajunge pe o poziție unde inițial se găsea un atom H.

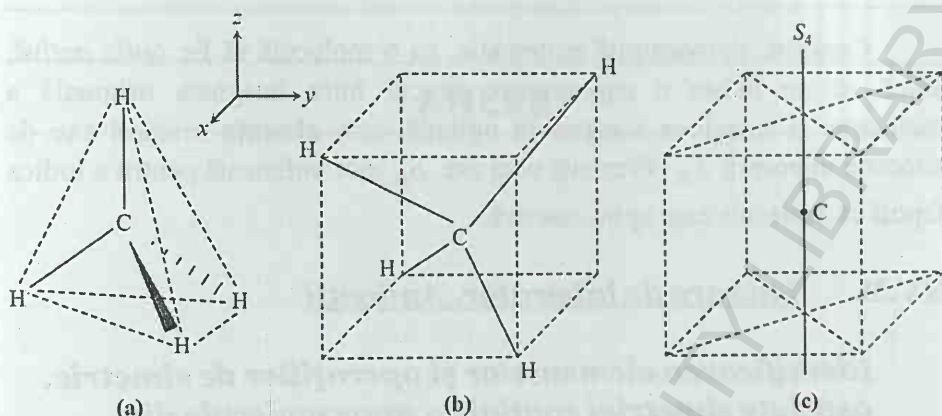


Figura XV.6

Simetria moleculei CH_4

Există trei astfel de axe într-un cub, deoarece cubul are trei perechi de fețe opuse. Rezultă că CH_4 are trei axe S_4 , care trec prin atomul C din centrul cubului și au direcțiile x , y și z , acestea fiind în același timp și axe proprii C_2 . CH_4 este una din moleculele care au axe de simetrie improprii de ordin dublu față de axele de simetrie proprii, existând și alte exemple de astfel de comportament.

Axele de simetrie improprii determină activitatea optică a moleculelor.

O substanță este optic activă atunci când produce rotirea planului de polarizare al unei radiații polarizate. Criteriul clasic pentru activitatea optică a unei molecule implică un test de suprapunere cu imaginea acesteia în oglindă. Dacă imaginea în oglindă coincide cu originalul, înseamnă că cele două sunt echivalente și molecula este optic inactivă. Dacă originalul și imaginea în oglindă nu se suprapun, cele două configurații pot fi deosebite una de cealaltă și molecula este optic activă.

Verificarea suprapunerii imaginii în oglindă cu originalul este ușor de realizat în cazul moleculelor simple, dar devine foarte dificilă pentru molecule complexe, în special în cazul structurilor tridimensionale. Această problemă poate fi rezolvată prin analiza simetriei moleculei.

Condiția, demonstrată matematic, ca o moleculă să fie *optic activă*, adică să nu existe o suprapunere exactă între imaginea originală a moleculei și imaginea acesteia în oglindă, este **absența** oricărei axe de simetrie improprie S_n . Prezența unei axe S_n este suficientă pentru a indica faptul că molecula este optic inactivă.

XV.B. Lucrare de laborator. Aplicații

Identificarea elementelor și operațiilor de simetrie, asociate simetriei spațiale a unor molecule din diverse grupuri de simetrie

În cazul moleculelor complexe, identificarea tuturor elementelor asociate simetriei sistemului poate fi extrem de dificilă, însă pentru molecule simple este un exercițiu util, deoarece demonstrează modul în care simetria sistemelor atomice determină proprietăți importante ale acestora. De multe ori este suficient să fie identificate doar anumite elemente-cheie pentru rezolvarea unei anumite probleme, cum ar fi direcția axei proprii de ordinul cel mai înalt, prezența centrului de simetrie, sau existența axelor improprie.

Pentru a exemplifica aceste caracteristici, în prezenta lucrare de laborator se propune studiul unor molecule cunoscute, care fac parte din diferite grupuri de simetrie. Analiza se bazează pe noțiunile teoretice și metodele prezentate în referat, pentru a stabili elemente și operații de simetrie, corelații între structură și simetrie, precum și apartenența unor molecule cunoscute la grupuri de simetrie.

Pentru aceasta se utilizează o trusă de modele moleculare pentru substanțe organice și anorganice, cu bile de plastic și tije, precum și reprezentări grafice pe calculator. Ambele metode permit „manipularea” structurilor moleculare pentru a percepe caracteristicile geometriei lor. Desigur, în funcție de percepție, fiecare experimentator poate prefera una sau alta dintre cele două metode.

Moleculele propuse pentru studiu sunt H_2 , HCl , CO_2 , H_2O , C_2H_2 , BF_3 , NH_3 , CH_4 , C_6H_6 . Ca exercițiu pot fi propuse, în continuare, și alte molecule, cunoscute din diferite aplicații.

ANEXE

SPECTRUL RADIATII ELECTROMAGNETICE SI APLICATII

1. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

2. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

3. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

4. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

5. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

6. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

7. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

8. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

9. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

10. Scopul prezentei lucrări este de a prezenta spectrul radiației electromagnetice și aplicațiile sale.

SPECTRUL RADIAȚIEI ELECTROMAGNETICE ȘI APLICAȚII

Radiația electromagnetică este caracterizată prin două proprietăți, periodicitate și amplitudine.

Periodicitatea poate fi exprimată prin trei mărimi fizice, lungime de undă λ , număr de undă $\tilde{\nu}$ și frecvență ν , legate între ele prin relațiile

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

unde c este viteza luminii în vid.

Aceste mărimi pot fi exprimate și în energie a fotonilor (cuantele radiației), prin

$$E = h\nu$$

Transformările între aceste mărimi se fac, astfel, prin operații de calcul foarte simple.

Clasificarea regiunilor spectrale are la bază cele patru mărimi fizice de mai sus, iar intervalele spectrale pot fi exprimate, pentru oricare dintre acestea, în unități adecvate, în funcție de aplicație.

Intervalul spectral cel mai important în spectroscopie este cuprins între $10^2 - 10^{10}$ Å.

Fiind vorba de un interval larg, în practică sunt utilizate mai multe unități de măsură pentru a descrie diferitele regiuni spectrale, în special pentru lungimea de undă a radiației λ .

De exemplu, în spectroscopia de absorbție, λ este exprimată în regiunea IR (infraroșu) în micrometri (μm), iar în regiunea UV (ultraviolet) în nanometri (nm) sau Angström (Å).

Numărul de undă $\tilde{\nu}$ este exprimat, în general, în cm^{-1} , frecvența ν este exprimată, de obicei, în unități SI, Hertz (Hz) sau s^{-1} , iar energia fotonilor este exprimată în unități adecvate în fizica cuantică, adică eV.

Luând în considerare ordinele de mărime, dacă se pornește de la lungimea de undă, rezultă

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) \sim \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

$$\nu(\text{Hz}) \sim \frac{10^8}{\lambda(\text{m})}$$

$$E(\text{eV}) \sim \frac{10^{-6}}{\lambda(\text{m})}$$

Schema din Figura A1 prezintă o clasificare a regiunilor spectrale, după ordinele de mărime ale celor patru mărimi.

Este important de reținut că regiunile spectrale nu sunt delimitate exact, în unele clasificări apar uneori diferențe de o unitate în ordinele de mărime, dar schema prezentată oferă o imagine de ansamblu utilă, cu un algoritm simplu, în care diferențele între regiunile spectrale sunt de două ordine de mărime.

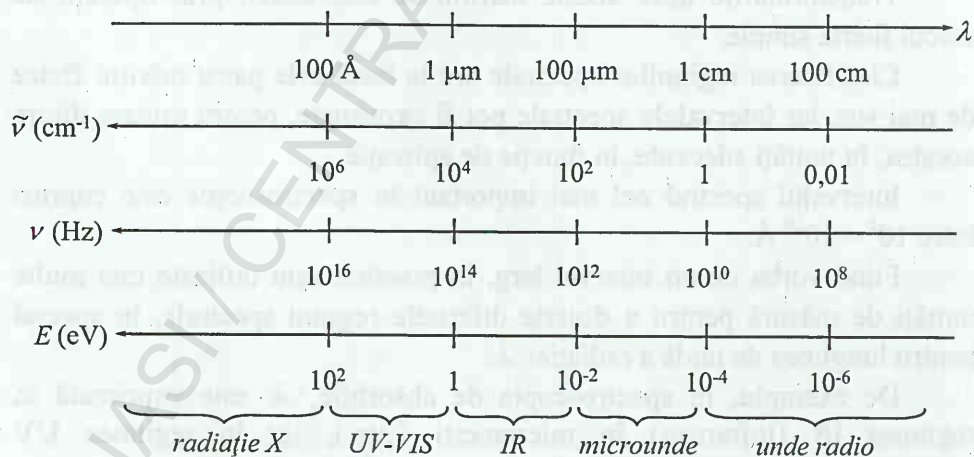


Figura A1

Clasificarea regiunilor spectrului radiației electromagnetice

În Tabelul A1 sunt prezentate tehnicile spectroscopice corespunzătoare diferitelor regiuni spectrale, precum și procesele, din sistemele atomice, cărora le sunt asociate.

Tabelul A1 Regiunile spectrului electromagnetic și tehnicile spectroscopice corespunzătoare

Radiația	Efectele asupra atomilor și moleculelor	Tehnica ce se bazează pe aceste efecte
unde radio	tranziții între niveluri energetice nucleare	spectroscopia RMN
microunde	tranziții între niveluri energetice moleculare de rotație	spectroscopia de rotație
IR	tranziții între niveluri energetice moleculare de oscilație	spectroscopia IR spectroscopia Raman
UV-VIS	tranziții între niveluri energetice electronice	spectroscopia UV-VIS
radiația X	1) absorbție cu scoatere de electroni de pe păturile interioare	spectroscopia fotoelectronilor de radiație X (XPS, EXAFS, XANES)
	2) reflexie	difracția radiației X

CONSTANTE FIZICE ȘI FACTORI DE CONVERSIE UZUALI ÎN FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI

Constante fizice uzuale

sarcina electronului	$e=1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
un electron volt	$1 \text{ eV}=1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
constanta Planck	$h=6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} =$ $=4,1375 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ $\hbar=h/2\pi=1,05459 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
viteza luminii	$c=2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
masa de repaus a electronului	$m_0=9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg} =$ $=0,0005486 \text{ u} =$ $=0,511003 \text{ MeV}/c^2$
unitatea atomică de masă	$u=1,667053886 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
factorul de conversie masă-energie	$1 \text{ u}=(1/12) {}^{12}_6\text{C}=931,502 \text{ MeV}/c^2$
permitivitatea electrică a vidului	$\epsilon_0=8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
permeabilitatea magnetică a vidului	$\mu_0=4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m} =$ $=1,256637 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}$
constanta forței coulombiene	$1/4\pi\epsilon_0=8,98755 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$
constanta Boltzmann	$K_B=1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
numărul (constanta) lui Avogadro	$N_A=6,02214199 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Combinatii de constante fizice uzuale

energia atomului de hidrogen în stare fundamentală	$E_H = -R_\infty hc = -\frac{m_0 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} =$ $= -13,6058 \text{ eV}$
raza primei orbite Bohr	$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_0} = 0,5291782 \text{ Å}$
energia fotonului	$h\nu = 4,1357 \cdot 10^{-15} \cdot \nu \text{ eV}$ $h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda = 1,23985 \cdot 10^{-6} / \lambda \text{ eV}$
potențialul coulombian	$e^2 / 4\pi\varepsilon_0 r = 1,43998 \cdot 10^{-9} \text{ eV} / r$
KT (la 300 K)	$K_B T = 2,5852 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$
magnetonul Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27409 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$

Factori de conversie pentru unități atomice ale energiei

	eV	kJ/mol	kcal/mol
eV	1	96,5	2,31
kJ/mol	0,0104	1	0,24
kcal/mol	0,04336	4,184	1

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. M. Țibu ș.a., *Fizica atomului și moleculei*, Lucrări practice, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 1985
2. M. Toma ș.a., *Lucrări practice de fizica atomului. Modele atomice*, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 1996
3. G. Borcia, *Fizica atomului și moleculei: note de curs și aplicații*, Editura Sedcom Libris, Iași, 2006
4. G. Borcia, *Fizica atomului și moleculei*, Editura Sedcom Libris, Iași, 2014
5. M. Țibu, *Fizica atomului și moleculei*, P.I, fasc. I și fasc. II, P a II-a, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 1985
6. E. V. Șpolski, *Fizica atomică*, Ediția II-a, Traducere din limba rusă, Editura Tehnică, 1954
7. R. Pearse, A. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1950
8. R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1985
9. M. Orchin, H. H. Jaffe, *Symmetry, Orbitals, and Spectra*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971

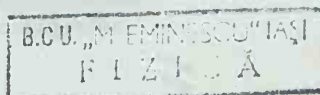
Contribuții la realizarea îndrumarului

Lucrări noi

I, VII, X, XI, XII, XIII, XIV, XV

Lucrări ce aduc contribuții
originale

II (de același autor), IV [2],
III, V, VIII, IX [1], VI



TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IASI

700109 Iasi, Pinului 1A, tel./fax 0232 314947

Apărut: 2015
Comanda: 102



Informații și comenzi:
www.editura.uaic.ro
editura@uaic.ro

Gabriela Borgia

coordonator

Alina Chiper • Cătălin Borgia • Ionuț Topală • Gabriela Borgia

Fizica atomului și moleculei

Lucrări de laborator



Lucrarea este gândită și realizată pentru a constitui un suport în desfășurarea activității de laborator la disciplina Fizica atomului și moleculei, pentru studenții ce parcurg această disciplină timp de unul sau două semestre.



EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA” IASI